

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur Ingénieur
SCIENCES DES MATERIAUX

ETUDE DE RESINES NEGATIVES STYRENIQUES
SENSIBLES AUX ELECTRONS UTILISEES DANS LES PROCEDES
DE MICROLITHOGRAPHIE

par

Barnas HOLIL

soutenu le 22 Janvier 1985 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. F. SCHUË) Président
 L. COT
 L. GIRAL
 G. LECOY
 C. ROSILIO
 F. BUIGUEZ
 C. MONTGINOUL
 R. SAGNES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur Ingénieur
SCIENCES DES MATERIAUX

**ETUDE DE RESINES NEGATIVES STYRENIQUES
SENSIBLES AUX ELECTRONS UTILISEES DANS LES PROCEDES
DE MICROLITHOGRAPHIE**

par

Barnas HOLIL

soutenu le 22 Janvier 1985 devant la Commission d'Examen

JURY : MM.	F. SCHUÉ	) Président
	L. COT	
	L. GIRAL	
	G. LECOY	
	C. ROSILIO	
	F. BUIGUEZ	
	C. MONTGINOUL	
	R. SAGNES	

A mes parents

A Enawati et Yudi Andhika

A mes frères et sœurs

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et au Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (U.S.T.L) de Montpellier ; il a fait l'objet d'une collaboration avec le Département d'Electronique et d'Instrumentation Nucléaire, C.E.A. à Saclay et le Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique, à Grenoble.

Je tiens tout d'abord à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur F. SCHUE, Directeur du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, qui en m'accueillant dans son laboratoire, m'a fait bénéficier de ses larges connaissances en chimie macromoléculaire et a su me faire partager son grand intérêt pour la recherche. Je le remercie également d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur L. GIRAL, Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Structurale, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Ses nombreux conseils ont été essentiels dans la réalisation de ce travail. Je le remercie aussi de bien vouloir participer à ce jury de thèse.

Que Monsieur le Professeur L. COT, Professeur de Chimie Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et Monsieur le Professeur G. LECOY, Professeur de Physique Electronique de l'U.S.T.L. soient remerciés de la confiance dont ils m'honorent en acceptant d'examiner ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Monsieur C. ROSILLO Ingénieur responsable de la Microlithographie au Département d'Electronique et d'Instrumentation Nucléaire C.E.A. à Saclay, qui a effectué la caractérisation lithographique à nos résines ; il m'a permis aussi de m'initier aux techniques utilisées dans ce domaine en m'accueillant très chaleureusement dans son laboratoire. Je le remercie également d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Que Monsieur F. BUTQUEZ, Ingénieur responsable du Département Microlithographie au Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique à Grenoble, soit remercié de la contribution qu'il a apporté dans le domaine microlithographique et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais assurer Monsieur C. MONTGINOUL, Maître-Assistant de Chimie Organique de l'U.S.T.L. de toute ma reconnaissance pour son aide incessante, ses conseils avisés, sa rigueur scientifique et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

C'est pour moi un grand plaisir de remercier Monsieur R. SAGNES, Maître-Assistant de Chimie Macromoléculaire de l'U.S.T.L. pour ses nombreux conseils, son aide efficace, sa grande disponibilité et sa patience sans limite. Qu'il soit de même remercié d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Mademoiselle B. SERRE qui, par son travail sur les résines positives, a débuté le sujet microlithographie dans le laboratoire, elle m'a aidé dans la réalisation de ce travail et a contribué ainsi au développement de ces recherches. Je la remercie de l'amitié qu'elle m'a toujours témoignée.

Je remercie également Monsieur J. COUVE de l'aide qu'il m'a apportée dans la détermination des masses molaires par chromatographie par perméation de gel.

J'associe dans une même pensée tous mes amis du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et du Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'U.S.T.L. pour le climat d'amitié et de franche camaraderie qu'ils ont su créer.

Ce travail a été effectué dans le cadre du G.C.T.S. (Groupement pour le Circuit Intégré au Silicium) ; qu'il soit remercié pour son soutien financier.

Je voudrais remercier également les Gouvernements Français et Indonésien de m'avoir permis de faire ces études en France.

Enfin, je remercie plus particulièrement le Gouvernement Français de la bourse d'étude qui m'a été accordée dans le cadre de la Coopération Scientifique et Culturelle franco-indonésienne.

J'y associe également Monsieur le Professeur G. LECOY, Délégué aux Relations Internationales - Secteur d'Asie de l'U.S.T.L., Madame N. CAPELLE, Secrétaire aux Relations Internationales à l'U.S.T.L. et Mademoiselle COULAZOU du Centre Régional des Oeuvres Universitaires et Scolaires de Montpellier, pour avoir permis l'épanouissement total de cette coopération avec mon pays et pour leur aide lors de mon séjour en France.

INTRODUCTION GENERALE

La technologie des circuits intégrés a fait depuis un quart de siècle un bond gigantesque, tant au niveau technologique qu'économique.

L'accroissement continu du niveau d'intégration, c'est-à-dire du nombre de dispositifs élémentaires par unité de surface, a conduit à l'amélioration des paramètres caractéristiques d'une technologie donnée ; tandis que la puissance consommée diminue, la vitesse de fonctionnement et la fiabilité du système augmentent.

Parallèlement, l'efficacité des circuits s'améliore, des fonctions nouvelles deviennent réalisables. Actuellement, le développement de ces facteurs se fait très rapidement.

Du composant discret (transistor, diode, résistance), nous sommes passés au circuit intégré, avec les étapes suivantes :

- faible intégration (SSI), quelques transistors sur un même substrat de silicium,
- moyenne intégration (MSI), quelques dizaines de transistors,
- grande intégration (LSI), quelques centaines ou milliers de transistors.

Nous arrivons aujourd'hui au stade de la très grande intégration (VLSI), quelques dizaines ou centaines de milliers de transistors par substrat.

Dans les années 1950, un transistor occupait une surface de l'ordre du mm^2 ; aujourd'hui, à l'aube de la VLSI (Very Large Scale integration), il occupe une surface dix mille fois plus petite.

Au cours de cette évolution, l'ensemble des opérations élémentaires nécessaires à la réalisation d'un circuit s'est amélioré en exactitude,

reproductibilité, simplification et automatisation pour permettre une diminution très importante des coûts par rapport au composant élémentaire.

L'impact principal de l'intégration a été observé sur les calculatrices de poche, les montres et les jeux électroniques, sur l'informatisation des services tels que les banques, les bureaux, etc..., sur les progrès techniques de la communication, etc...

L'augmentation de la complexité et de la densité fonctionnelle des circuits intégrés nécessite des résines de masquage aux performances de plus en plus importantes et constitue un domaine d'intérêt croissant dans de nombreux laboratoires.

La tendance actuelle est de définir et de tracer des motifs de dimensions submicromiques (0,1 à 0,5 μm). Cet objectif nécessite une évolution constante et rapide des technologies d'élaboration des composants et circuits intégrés. En particulier, cette réduction de la taille des motifs discrets et des connections implique une résolution plus grande au niveau du masquage.

Cette résolution dépend non seulement de la nature de la résine et du type d'irradiation lors des différents masquages successifs nécessaires (4 à 12 masquages) pour l'obtention d'un circuit intégré, mais aussi des procédés de développement après irradiation. La tendance est à l'utilisation de la gravure plasma (voie sèche) à la place du solvant sélectif (voie humide).

L'examen de la bibliographie montre que les résines positives ont un bon contraste et une faible sensibilité, tandis que les résines négatives sont caractérisées par une bonne sensibilité et un contraste peu élevé ($\gamma < 2$). Celles-ci, modifiées sous l'action des rayonnements, ont généralement une meilleure résistance à la gravure plasma ; cette résistance peut être très nettement améliorée dans le cas de polymères comportant des cycles aromatiques.

Ainsi une nouvelle classe de résists dérivés du polystyrène a permis d'améliorer les caractéristiques de contraste et de résistance au plasma toutefois au détriment de la sensibilité.

C'est pourquoi nous avons orienté nos recherches vers les résines négatives styrémiques résistantes à la gravure plasma en vue d'augmenter leur sensibilité tout en conservant les autres propriétés mentionnées ci-dessus. Pour cela nous avons introduit des groupements chimiques sur le noyau aromatique du polystyrène et nous nous sommes ainsi intéressés au poly(parachlorométhylstyrène), au poly(parabromométhylstyrène), au poly(paraiodométhylstyrène), au poly(paravinylystyrène) et au poly(parabromostyrène).

Après un rappel bibliographique, nous présentons les méthodes de synthèse et de caractérisation physicochimique des résines que nous avons ensuite testées au point de vue microlithographique.

L'exposé de ce travail comporte six chapitres. Dans le premier qui se rapporte au principe de la microlithographie, nous décrivons les différentes phases d'un masquage.

Dans le deuxième, consacré aux résines de masquage, nous indiquons les différents types de polymères utilisés avec leurs propriétés caractéristiques.

Le troisième concerne les résines négatives réticulables électron-sensibles pour lesquelles nous exposons les résultats obtenus par différents auteurs.

Dans le quatrième nous présentons nos résultats concernant la synthèse et la caractérisation des résines styréniques substituées.

Les propriétés microlithographiques de nos résines sont exposées dans le cinquième chapitre.

Enfin, le dernier chapitre se rapporte à la partie expérimentale.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA MICROLITHOGRAPHIE

1-1. INTRODUCTION

Le principe de la réalisation d'un masquage dont nous allons examiner les différentes étapes est représenté sur la figure 1. La fabrication d'un circuit nécessite de 4 à 12 masquages successifs avec d'autres opérations (dopage, connexion, métallisation etc...) que nous n'envisagerons pas ici.

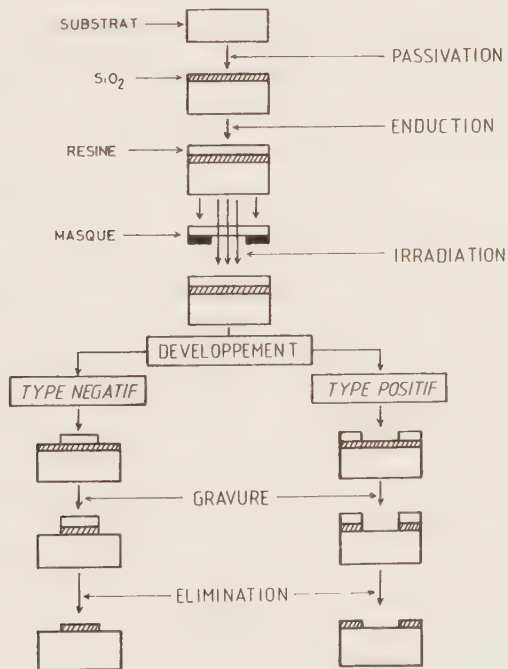


Figure 1 : Schéma du procédé de microlithographie.

1-2. PASSIVATION

Le substrat utilisé le plus souvent est le silicium.

Sa surface est tout d'abord nettoyée avec un grand soin (tableau 1) de manière à éliminer toute trace ou poussière néfaste à une bonne adhérence.

Elle est ensuite recouverte par oxydation d'une couche de dioxyde de silicium d'environ 0,1 μm .

Techniques	Réactifs	Produits de contamination
Solvant	HF, HCl , HNO_3	inorganique
	H_2SO_4 / dichromate Freons Cétones	organique
	Alcools	H_2O
Thermique	O_2	organique
	vide	SiO_2 , H_2O
	N_2	H_2O
Plasma	O_2 / H_2O	organique
	Freons / O_2	inorganique
Polissage	Mélange	tous

Tableau 1 : Techniques et réactifs utilisés pour éliminer les produits de contamination (1).

1-3. ENDUCTION

La surface de silicium ainsi passivée est recouverte d'une couche de résine par ultracentrifugation. L'épaisseur déposée est de l'ordre de 0,5 à 1,5 μm (2).

Il reste encore 1 à 3% de solvant résiduel dans le film de résine. Cette étape est donc suivie d'un recuit pour éliminer ce solvant et favoriser l'adhérence de la résine au substrat. Dans certains cas, cette adhérence peut être améliorée par un promoteur.

La résine intervient comme une couche de protection du substrat vis-à-vis d'une attaque chimique ou physique aux endroits où la gravure n'est pas souhaitée.

1-4. IRRADIATION

L'irradiation est l'opération qui consiste à soumettre certaines parties de la résine à un rayonnement ultraviolet, X, électronique ou ionique qui provoque des modifications locales de la structure du polymère. Cette modification est liée à l'énergie absorbée et permet ainsi d'ouvrir des fenêtres et de mettre à nu le dioxyde de silicium.

1-4-1. Photolithographie

La photolithographie dans l'ultraviolet proche ou visible (intervalle spectral 320 - 480 nm) permet une irradiation globale dans un champ étendu de 5 à 125 mm selon le processus utilisé (photoréduction ou projection, masquage direct : reproduction à l'échelle 1 par contact ou proximité). Des effets de diffraction du rayonnement sont responsables de la limitation de la résolution à 0,5 μm .

La photolithographie dans l'ultraviolet lointain (intervalle spectral 200 - 300 nm) est moins développée que la photolithographie précédente car elle est beaucoup plus récente. Cette méthode permettrait de diminuer les effets de diffraction et d'améliorer la résolution de 0,5 à 0,25 μm (2).

La photolithographie est plus appropriée à la fabrication directe de circuits intégrés que la lithographie électronique.

Les résines employées dans cette méthode sont appelées les résines photosensibles.

1-4-2. Lithographie électronique

L'insolation dont la durée dépend de la complexité des motifs à exécuter s'effectue par balayage à l'aide d'un faisceau électronique.

Les limites pratiques de réglage de la finesse du trait dans la résine dépendent de plusieurs paramètres tels que : la tension d'accélération, le courant, le diamètre moyen de la tache, l'angle de focalisation donné par la dernière lentille.

Nous pouvons atteindre ainsi des dimensions de faisceau de l'ordre de 100 Å, mais le champ couvert demeure très faible (200 μm). Par ailleurs des phénomènes de diffusion d'électrons secondaires dans la résine et de rétrodiffusion des électrons par le substrat limitent la largeur des traits à 0,3 μm .

Cette méthode d'écriture directe peut être employée pour la fabrication de masques à haute résolution et de circuits intégrés. En pratique, pour des raisons économiques, l'insolation par faisceau d'électrons est actuellement limitée à la réalisation des masques.

Les résines employées dans la lithographie électronique sont appelées les résines électron-sensibles.

1-4-3. Lithographie par rayons X

L'emploi de longueurs d'onde dans la gamme 4 à 50 Å permet de minimiser les effets de diffraction caractérisant la lithographie optique et les effets de diffusion intervenant en lithographie électronique.

Nous pouvons ainsi atteindre une résolution de 0,2 µm et un champ de 100 mm. Cette technique semble bien adaptée à l'obtention de motifs très fins de taille submicronique jusqu'à 0,02 µm (3,4,5) en utilisant des longueurs d'ondes de quelques angströms. Toutefois, à cause du matériel nécessaire, elle est très peu utilisée.

Les résines employées dans la lithographie sous rayons X sont appelées les résines sensibles aux rayons X.

1-4-4. Lithographie ionique

Cette technique est beaucoup plus récente par rapport aux trois précédentes. Elle permet d'obtenir une résolution élevée (5,6,7). Nous pouvons travailler avec une épaisseur de résine nettement plus importante qu'avec les électrons. Un faisceau ionique de gallium peut tracer un trait de 2000 Å dans du PMMA ayant une épaisseur de 8000 Å (8).

1-4-5. Choix d'irradiation

Comme nous l'avons dit précédemment, chaque type d'irradiation présente de nombreux avantages mais chacun a certaines limites qui ont trait essentiellement à la largeur minimale des lignes qui peuvent être obtenues dans la résine.

Dans notre travail, nous avons choisi l'irradiation électronique qui possède les avantages suivants :

- adaptabilité et flexibilité du système de masque très grandes face à une modification du circuit intégré, dues à un changement facile du programme commandant le faisceau (8),
- positionnement facile d'une étape technologique par rapport à la précédente, grâce à la lecture automatique de repères,
- possibilité de travailler avec des dimensions aussi petites que $0,1 \mu\text{m}$,
- grande profondeur de champ,
- masque non nécessaire.

1-5. DEVELOPPEMENT

Le développement qui constitue une étape très importante pour réaliser une image en relief est effectué soit par voie humide, soit par voie sèche.

Le développement humide utilise un solvant sélectif entre zones irradiées et non irradiées. Il entraîne toujours un certain degré de rétrécissement et de déformation de l'image par phénomène de gonflement, ceci provoque une diminution de la résolution et de la verticalité des profils de raies.

Le choix du solvant est un problème primordial dans ce cas.

Le développement à sec se fait en utilisant des plasmas : oxygène, fluor, etc...

La rapidité, la verticalité des raies entraînant une meilleure résolution et la non nécessité d'un séchage subséquent sont les principaux avantages de ce procédé. Toutefois, son utilisation plus onéreuse exige que l'une des zones (irradiée ou non irradiée) résiste au plasma utilisé ou tout au moins que les vitesses d'attaque soient différentes d'une zone à l'autre.

Afin d'optimiser le développement de la résine, il faudra retenir les critères suivants (1) :

- épaisseur initiale du film constante,
- temps de développement minimum (moins d'une minute)
- déformation et gonflement minimum,
- reproductibilité des dimensions.

En général, avant de passer à l'étape suivante, un recuit est appliqué pour améliorer la résistance à la gravure.

I-6. GRAVURE

Cette étape est utilisée pour enlever la couche d'oxyde de silicium sur la surface du substrat. La gravure humide (par exemple l'acide fluorhydrique) ou la gravure plasma (par exemple plasma fluoré) peut être employée.

I-7. ELIMINATION

La dernière étape dans le procédé de la microlithographie est l'élimination de la couche de résine. Par l'intermédiaire des fenêtres ainsi créées le silicium sera dopé.

CHAPITRE II

RESINES DE MASQUAGE

II-1. INTRODUCTION

La complexité et la densité fonctionnelle des circuits intégrés nécessitent des résines de masquage aux performances de plus en plus importantes.

L'augmentation de la densité des fonctions a nécessité une réduction de la taille des motifs discrets et des connections, liée à la résolution du masquage.

Les exigences de vitesse et de résolution dépendent essentiellement de la nature de la résine et du type de radiation à utiliser.

II-2. CLASSIFICATION DES RESINES

Les résines utilisées en microlithographie pour protéger la couche de substrat pendant les opérations de masquage sont classées en deux types : résines positives et résines négatives selon leur comportement sous irradiation schématisé sur la figure 2.

Les différences de comportement physique de ces résines sont liées à des modifications différentes de structure.

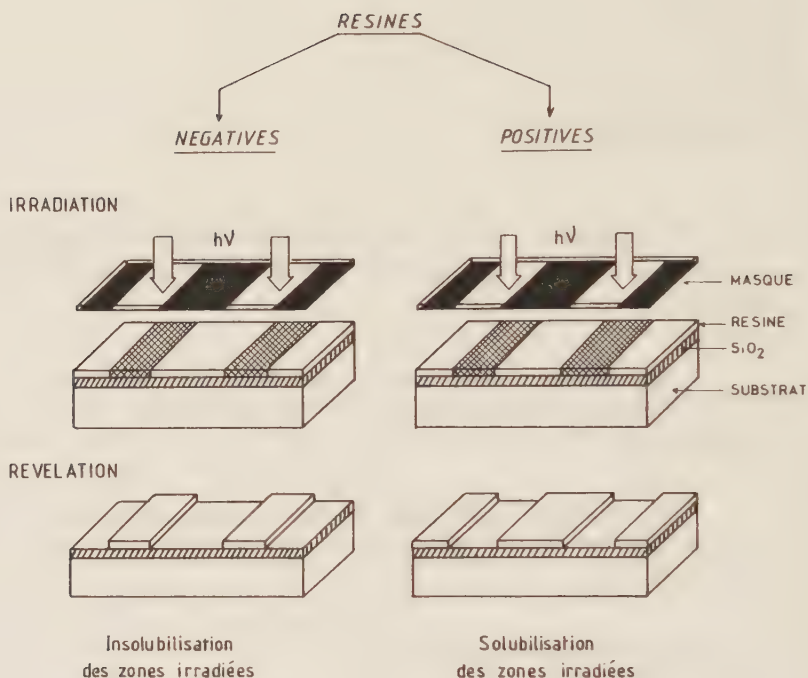
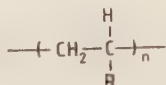


Figure 2 : Phénomènes physiques intervenant lors de l'irradiation de résines.

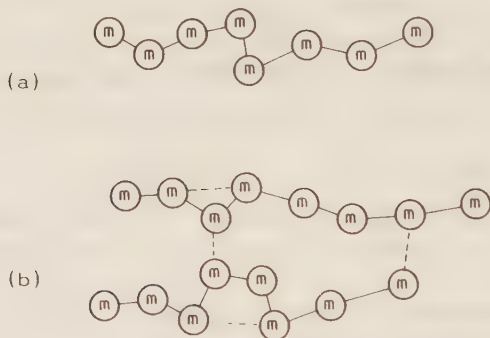
Le stade initial de l'interaction d'un rayonnement avec un polymère se traduit, du point de vue des processus chimiques, par la rupture de liaisons et la formation de radicaux libres ou d'espèces ionisées.

Les réactions de ces espèces réactives dans le stade suivant définissent la nature positive ou négative de ces résines.

Il en est de même pour les polymères portant des atomes de carbone tertiaires dans la chaîne principale, c'est-à-dire dont la structure est :



C'est par exemple le cas du polystyrène ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) et des polyacrylates ($\text{R} = \text{CO}_2\text{R}$)



---- = réticulation des chaînes

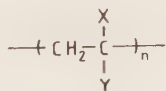
Figure 3 : Phénomènes chimiques pouvant intervenir lors de l'irradiation de résines négatives
 (a) avant irradiation
 (b) après irradiation.

11-2-2. Résines positives

Ce sont les polymères qui se caractérisent par une solubilité accrue ou modifiée après irradiation, conduisant à un motif en creux.

Dans les résines positives on trouve, par exemple, les espèces réactives qui conduisent à une dégradation de la chaîne en n-morceaux (figure 4); ceci provoque alors une diminution de la masse molaire entraînant une augmentation de la solubilité.

Les résines positives, qui sont le siège de scissions, sont souvent des polymères vinyliques portant un carbone tétrasubstitué dans la chaîne principale, c'est-à-dire dont la structure est :



C'est, par exemple, le cas pour le poly(méthacrylate de méthyle), PMMA ($\text{X} = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{COOCH}_3$).

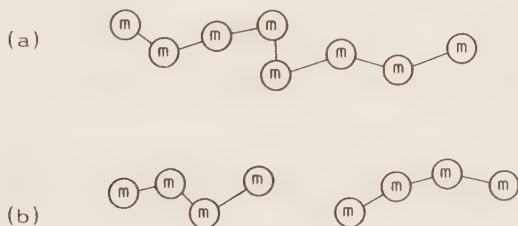


Figure 4 : Phénomènes chimiques pouvant intervenir lors de l'irradiation de résines positives

- (a) avant irradiation
(b) après irradiation

11-3. CARACTERISTIQUES D'UNE RESINE

Pour chaque résine qu'elle soit négative ou positive, deux paramètres importants sont définis : ce sont la sensibilité et le contraste.

11-3-1. Sensibilité

Elle traduit l'aptitude de la résine à subir des modifications de structure sous l'action d'un rayonnement.

Dans le cas d'une irradiation électronique, la sensibilité est définie comme étant la dose d'électrons D en Coulombs par cm^2 nécessaire pour réaliser l'image lithographique.

La dose d'électrons D est le nombre d'électrons par unité de surface et est exprimée par la relation :

$$D = \frac{i \times t}{S}$$

où i est le courant électronique total incident en Ampères, S est la surface en cm^2 et t est le temps d'exposition.

Dans le cas d'une irradiation par rayons X, la sensibilité est exprimée en densité d'énergie (en Joules par cm^2).

Plus la dose nécessaire à la modification de la résine est faible, plus la résine est sensible.

La sensibilité est évaluée en traçant la courbe de variation de l'épaisseur normalisée $e_r / e_o = (\text{épaisseur restante}) / (\text{épaisseur initiale})$ en fonction du logarithme de la dose (figure 5).

Pour les résines négatives, la sensibilité est prise par convention comme la dose Dg^x qui correspond à un taux d'épaisseur normalisée de e_x . Selon les auteurs e_x est égal à 0,5 ou 0,7. Le rapport e restante / e initiale varie avec la dose jusqu'à une valeur égale à 1 pour laquelle l'épaisseur totale du film est modifiée. La dose minimale nécessaire à la transformation du polymère est désignée par Dg^i .

Pour les résines positives, la sensibilité est définie comme la dose d'électrons minimum Dp^o qui correspond à une épaisseur restante nulle, c'est-à-dire à une mise à nu du substrat.

Une sensibilité élevée permettra de réduire le temps d'irradiation. La valeur souhaitée de la sensibilité dépend du type d'irradiation :

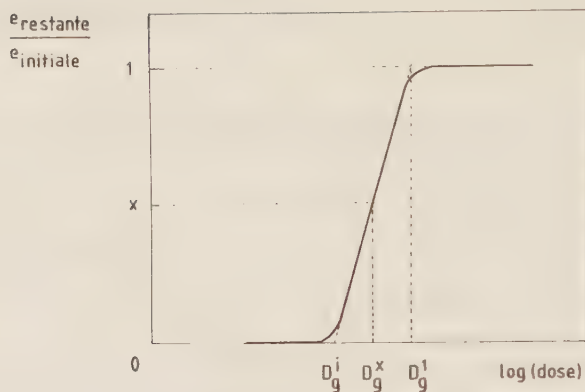
- électronique : une sensibilité de 10^{-7} C/cm^2 sous 20 keV
- rayonnement X : une sensibilité de 2 à 7 mJ/cm^2 .

II-3-2. Contraste

Il définit l'aptitude de la résine à donner des profils de masquage très raides, donc à donner une bonne résolution.

Le contraste, γ , est déterminé empiriquement par la valeur absolue de la pente de la droite passant par les points $(\text{épaisseur restante} / (\text{épaisseur initiale}) = 0$ et $(\text{épaisseur restante}) / (\text{épaisseur initiale}) = x$ (figure 5).

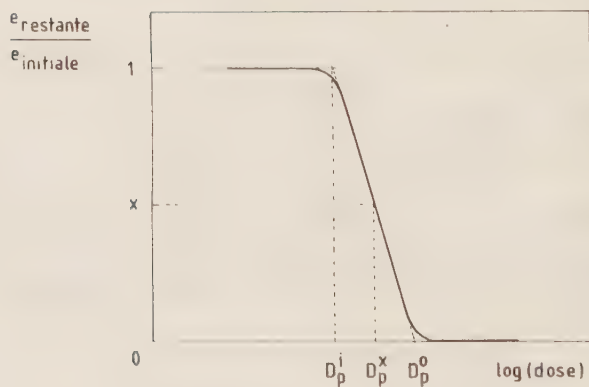
RESINES NEGATIVES



$$\text{Sensibilité : } D_n = D_g^{0.5} \text{ ou } D_g^{0.7}$$

$$\text{Contraste : } \gamma_n = 1 / (\log D_g^1 - \log D_g^i) = \left[\log \frac{D_g^1}{D_g^i} \right]^{-1}$$

RESINES POSITIVES



$$\text{Sensibilité : } D_p = D_p^0$$

$$\text{Contraste : } \gamma_p = 1 / (\log D_p^0 - \log D_p^i) = \left[\log \frac{D_p^0}{D_p^i} \right]^{-1}$$

Figure 5 : Courbes de sensibilité et de contraste pour les résines négatives et positives.

Dans le cas des résines négatives, suivant les auteurs, cette valeur de x est prise égale à 0,5 ou 0,7.

Le contraste est d'une importance considérable dans l'obtention de masques à haute résolution.

Généralement, les résines négatives ont une sensibilité élevée (10^{-6} à 10^{-7} C.cm⁻²) mais un contraste insuffisant ($\gamma < 2$), alors que les résines positives possèdent une sensibilité insuffisante mais un bon contraste.

Le contraste est lié à la résolution d'une résine. Une valeur du contraste supérieure à 1 est nécessaire pour obtenir une résolution de 0,5 μ m.

La sensibilité et le contraste dépendent essentiellement des caractéristiques du polymère et du processus du développement. Les différents paramètres qui interviennent sont résumés dans le tableau II.

	Paramètre
Caractéristiques du polymère	Composition chimique masse molaire indice de polymolécularité température de transition vitreuse(Tv) densité
Processus	critère de développement conditions de développement composition du développeur conditions de pré et post-cuisson

Tableau II : Paramètres affectant la sensibilité et le contraste d'une résine (1).

11-4. EXIGENCES D'UNE BONNE RESINE

Les résines de masquage dont nous venons de voir l'importance en microlithographie doivent posséder, en plus d'une grande sensibilité et d'un bon contraste, certaines propriétés chimiques ou physiques pour bien protéger la couche de substrat pendant les opérations de masquage.

Ces propriétés sont les suivantes :

11-4-1. Bonnes propriétés filmogènes

Pour obtenir un film uniforme et d'épaisseur constante, le solvant de la résine doit être un très bon solvant et donc donner une solution homogène. Il est généralement admis que des films d'une épaisseur comprise entre 0,6 et 1,5 μm présentent peu de défauts. Mais une résolution de 0,1 μm nécessite une épaisseur de film plus faible. Ceci est une condition limite pour les résines négatives. Il est possible de minimiser ces défauts en filtrant les solutions d'enduction. Ces dernières doivent être stables dans le temps.

11-4-2. Bonne adhérence

La résine doit être adhérente pendant le dépôt, le développement et la gravure humide de la couche de SiO_2 .

Habituellement, il est avantageux de lui ajouter un promoteur d'adhérence. Cependant, une miniaturisation plus poussée s'accompagne de techniques plus fines.

Cette adhérence joue un rôle très important surtout dans le procédé par voie humide où l'utilisation de solvants peut conduire à des phénomènes de décollement.

Pour le procédé par voie sèche cette adhérence n'a plus ce caractère critique. Par contre, ce sont la perte d'épaisseur du film et la production de défauts résultant de la décomposition de la résine pendant le procédé qui interviennent alors.

11-4-3. Grande résolution

La résolution est caractérisée par la largeur minimale des traits qui peuvent être développés dans une couche de résine.

Elle se mesure par le nombre de lignes ou de paires de lignes séparées dans le film par millimètre après irradiation et révélation.

Les paramètres qui affectent la résolution d'une résine pour la microlithographie électronique sont illustrés dans le tableau III.

	Paramètre
Polymère	composition épaisseur température de transition vitreuse (T _v) contraste
Processus	développeur température des pré et post-cuisson temps des pré et post-cuisson technique de gravure

Tableau III : Paramètres affectant la résolution d'une résine.

11-4-4. Grande résistance à la gravure

Cette propriété se trouve dans les résines négatives mais est difficile à réaliser dans le cas des résines positives.

La résistance à la gravure à sec est généralement observée pour des polymères possédant une bonne stabilité thermique et une stabilité aux radiations.

Ainsi l'exigence d'une bonne sensibilité couplée à une résistance adéquate à la gravure à sec présente une dichotomie évidente pour la résine désignée.

Cette résine doit s'éliminer facilement après gravure.

11-4-5. Autres propriétés

Les polymères doivent être facilement synthétisés et d'une manière reproductible. Les monomères de départ doivent avoir une faible toxicité. De plus, la caractérisation et la manipulation doivent être d'un prix modéré.

11-5. CONCLUSION

Les résines négatives ou positives qui peuvent être utilisées comme matériaux de transfert d'image dans le procédé de microlithographie, doivent posséder un certain nombre de propriétés.

Ces propriétés sont les suivantes :

- facilité de dépôt,
- bonne adhérence,
- sensibilité élevée : électrons : 10^{-7} C. cm $^{-2}$ sous 20 keV
RX : 2 à 7 m J cm $^{-2}$
- bon contraste : $\gamma > 1$
- grande résolution < 0,5 μ m.
- résistance mécanique,
- résistance à la gravure humide ou sèche,
- facilité d'élimination après gravure,
- stabilité dans le temps.

Nous avons signalé que les résines négatives généralement ont une sensibilité élevée mais un contraste insuffisant, alors que les résines positives possèdent une sensibilité insuffisante mais présentent un bon contraste.

De plus, les résines négatives présentent une résistance plus élevée à la gravure plasma.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux résines négatives réticulables dans le but d'améliorer leurs propriétés et surtout leur contraste.

CHAPITRE III

RESINES NEGATIVES RETICULABLES ELECTRON-SENSIBLES

III-1. INTRODUCTION

Les résines négatives réticulables soumises à l'action d'un faisceau d'électrons forment un réseau tridimensionnel insoluble. Elles se réticulent généralement avec des doses d'irradiation plus faibles que celles conduisant à la dégradation des résines positives ; par contre, leur résolution est beaucoup plus faible.

Avant d'aborder l'examen des résines qui ont été utilisées dans ce domaine, rappelons brièvement les interactions qui interviennent entre les électrons et la résine (9).

Dans le domaine d'énergie utilisé habituellement pour le masquage électronique, les électrons du faisceau incident qui pénètrent dans le film de polymère, subissent deux types d'interactions :

- Des collisions élastiques avec le noyau des atomes de la cible. L'effet principal d'une interaction électron-noyau est la diffusion.

- Des collisions inélastiques avec les électrons du corps bombardé. Ils perdent leur énergie en ionisant ou en excitant les molécules. Cela se traduira par la formation d'ions et de radicaux libres responsables des effets chimiques observés (rupture ou création de liaisons).

Selon la suite aléatoire des collisions des deux types qu'ils subissent, les électrons primaires peuvent être divisés en deux catégories:

- Les électrons absorbés qui terminent leur parcours dans le corps bombardé après avoir progressivement perdu leur énergie.

- Les électrons réfléchis ou rétrodiffusés qui ressortent du corps avec une certaine énergie.

Lors de l'interaction électron-noyau, l'électron primaire subit une déviation qui est proportionnelle au carré de la charge moléculaire (Z^2) Par conséquent cette déviation sera plus importante pour les matériaux dont le numéro atomique est élevé.

Les électrons diffusés par la résine et surtout rétrodiffusés par le substrat induisent une sensibilisation parasite de la résine. Cela se traduit par une largeur de trait qui peut être très supérieure au diamètre du faisceau d'électrons incidents (figure 6).

Cet effet peut être réduit par :

- une diminution du numéro atomique de la cible,
- une diminution de l'épaisseur de la résine,
- une réduction de l'énergie des électrons incidents.

Cette réduction permettra d'augmenter la perte d'énergie des électrons incidents dans la résine. Le parcours et l'énergie des électrons diffusés et rétrodiffusés seront diminués et ainsi leur action sur la résine sera moins sensible.

Il ressort de ce bref exposé que la limite de résolution est fixé en partie par la résine elle-même et par les mécanismes d'interaction avec les électrons.

Dans le cas des irradiations photochimiques, cette limite résulte des phénomènes de diffraction liés à la longueur d'onde.

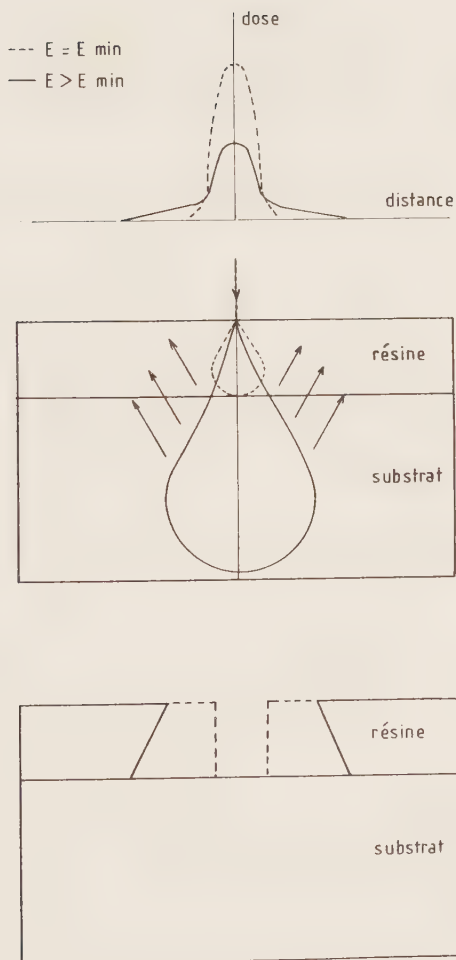


Figure 6 : Effets de diffusion des électrons dans le substrat.

III-2. PARAMETRES INFLUENÇANT LA SENSIBILITE DE CES RESINES

KU et SCALA (10) et BOWDEN (11) ont montré que le nombre total de réticulations par cm^2 de film pour une dose incidente D (C/cm^2) est donnée par la relation :

$$\frac{E \cdot G(x) \cdot D}{100 q}$$

dans laquelle :

E = énergie absorbée dans le film par électron incident,
 $G(x)$ = nombre de réticulations pour une énergie de 100 eV absorbée par la résine,
 q = charge de l'électron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

Le nombre moyen en poids de molécules par cm^2 est exprimé par la relation :

$$\frac{N_A \rho z}{\bar{M}_p}$$

dans laquelle :

N_A = nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 ρ = masse volumique de la résine,
 z = épaisseur du film de résine,
 $\bar{M}_p$ = masse molaire moyenne en poids de la résine.

La dose d'irradiation minimum nécessaire en vue de produire ce réseau tridimensionnel est donnée par la relation :

$$\frac{E.G(x). D}{100 q} = \frac{N_A \cdot \rho \cdot z}{2 \overline{M}_p}$$

d'où

$$D = \frac{50 \cdot N_A \cdot \rho \cdot z q}{E \cdot G(x) \overline{M}_p}$$

Le facteur 2 intervient car la réticulation met en jeu 2 molécules.

D'après cette équation, la dose d'irradiation minimum est inversement proportionnelle au facteur $G(x)$ de réticulation et à la masse molaire moyenne en poids.

Ainsi, une résine négative de masse molaire élevée et possédant un $G(x)$ élevé nécessitera une dose incidente plus faible et présentera donc une sensibilité accrue.

THOMPSON et KERWIN (12) ont montré que les paramètres qui affectent la sensibilité sont :

- le groupement réactif dans la structure du polymère,
- la teneur en groupement réactif,
- la masse molaire du polymère.

III-3. PARAMETRES INFLUENÇANT LE CONTRASTE DE CES RESINES

Le contraste d'une résine négative dépend essentiellement de deux paramètres (12,13) à savoir :

- la courbe de distribution des masses molaires et donc l'indice de polymolécularité,
- la résistance à la rupture des chaînes.

Un polymère préparé par voie radicalaire possède une distribution des masses molaires d'indice supérieur à 1. Dans un polymère présentant une courbe de distribution de masses extrêmement large, la sensibilité de l'espèce de masse molaire élevée est supérieure à l'espèce de masse molaire faible et le phénomène de gélification se produit donc pour des temps d'irradiation très différents. Il en résultera une diminution du contraste. Une courbe de distribution étroite est nécessaire.

Expérimentalement, il a été trouvé qu'un bon contraste et une résolution convenable sont obtenus pour un indice de polymolécularité inférieur ou égal à 3 (12).

Un autre paramètre affectant le contraste concerne la vitesse de rupture des chaînes. Ce phénomène peut ralentir la vitesse de formation du gel.

III-4. GROUPEMENTS CHIMIQUES DES RESINES NEGATIVES RETICULABLES ELECTRON-SENSIBLES

De ce qui précède, il ressort que le nombre de réticulations et la résistance à la rupture de liaisons jouent un rôle important. Donc l'introduction de groupements chimiques sensibles à une réaction de réticulation induite par faisceau d'électrons (12) augmentera la sensibilité et le contraste.

Parmi ces groupements, on trouve :

- double liaison = $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (vinyle) (2,13-17)
- $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (allyle)
- époxyde $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ (2,13,16,17)
- episulfure $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ (13,16)
- radicaux halogénés contenant : $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{I}$ (2)

III-5. CLASSES DE RESINES NEGATIVES RETICULABLES ELEC- TRON-SENSIBLES

Nous allons envisager successivement les exemples les plus marquants en les classant par groupements fonctionnels.

III-5-1. Polysiloxanes

Les polysiloxanes $\{Si(R_1R_2)O\}_n$ ont été testés comme résines électrosensibles entre 1960 et 1970. Ces résines sont faciles à réticuler, se développent aisément par voie humide et se prêtent facilement à divers traitements thermiques.

La sensibilité dépend essentiellement de la nature des groupements R_1 et R_2 . Avec $R_1 = R_2 = CH_3$ contenant 10% de radicaux phényle, YATSUI et coll. (18) ont obtenu une sensibilité de $5 \cdot 10^{-6} \text{ C. cm}^{-2}$ sous 10 keV et avec un polysiloxane diméthylé contenant 1% de radicaux vinyle une sensibilité plus élevée de $0,88 \cdot 10^{-6} \text{ C. cm}^{-2}$.

ROBERTS (19) avec un mélange de poly(méthylcyclasiloxanes) de masse molaire comprise entre 280 et 1200, obtient une sensibilité de $100 \cdot 10^{-6} \text{ C. cm}^{-2}$.

Cette dernière passe à $4 \cdot 10^{-6} \text{ C. cm}^{-2}$ pour le poly(vinylcyclasiloxane) (19 - 21).

III-5-2. (Poly(vinyl-2 naphthalène) et dérivés.

OHNISHI (22) a étudié les performances lithographiques des homopolymères et copolymères du vinyl-2 naphthalène. Les résultats sont reportés dans le tableau IV. Nous remarquons que l'introduction du groupement CH_2Cl augmente la sensibilité de la résine.

Polymère	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	l	$D_g \times 10^6$ $C. cm^{-2}$	γ	Résolution (μm)
P ₂ VN	39	2,3	300	2,1	0,5
CM-P ₂ VN	51	3,0	13	1,3	0,5
P ₂ VN-CMS	18,6	1,6	50	1,7	0,5

P₂VN = poly(vinyl-2 naphthalène)

CM-P₂VN = poly(vinyl-2 naphthalène) chlorométhylé

P₂VN-CMS = poly(vinyl-2 naphthalène - co - chlorométhylstyrène)

Tableau IV : Caractéristiques lithographiques du poly(vinyl-2 naphthalène et de ses dérivés.

III-5-3. Polymères halogénés

L'introduction d'atomes d'halogène sur une résine augmente la sensibilité. Par rapport au polyéthylène dont la sensibilité est de l'ordre de $100 \cdot 10^{-6} C. cm^{-2}$ (24) . KU et SCALA (10) ont obtenu avec le poly(chlorure de vinyle) ($\overline{M}_p = 3,2 \cdot 10^3$) une sensibilité de $30 \cdot 10^{-6} C. cm^{-2}$.

De même les travaux de BREWER (23) sur le polyéthylène chloré font apparaître une sensibilité 25 fois plus grande que celle du PMMA.

Plus récemment, SIKORSKI et GABRYS (24), ont montré que l'introduction de brome permet d'accroître la sensibilité en comparaison des polymères chlorés. Les résultats sont reportés dans le tableau V.

% Cl (en poids)	$D_g^{0,5} \times 10^6$ (C. cm ⁻²)	% Br (en poids)	$D_g^{0,5} \times 10^6$ (C. cm ⁻²)
0	100	25	24
19	81	39	16
34	78	58	9
53	72	72	8

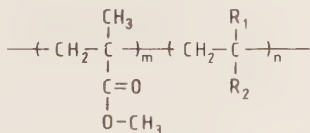
Tableau V : Sensibilités des polyéthylènes halogénés à 10 keV

III-5-4. Polymères possédant une double liaison

Des polymères tels que le polybutadiène et le polyisoprène contenant des doubles liaisons C=C dans la chaîne ont une sensibilité comprise entre 0,1 et $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ (25).

Des polymères de structure linéaires contenant la double liaison C=C ont été aussi proposés comme résines électron-sensibles de résolution élevée (25). Ainsi un copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate d'allyle (1/1) permet d'atteindre une résolution de 1,5 μm et une sensibilité de $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ (26).

Dans ce domaine, PAAL et coll. (27) ont étudié des copolymères de méthacrylates et d'acrylates de structure.



dans laquelle la double liaison est localisée dans le groupement R_2 .

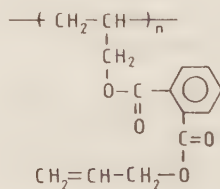
Les résultats reportés dans le tableau VI indiquent que tous ces copolymères possèdent une sensibilité élevée.

f_{MMA}^*	R_1	R_2	$\frac{0.5}{Dg} \times 10^6$ (C. cm ⁻²)
0,5	CH ₃	$\text{---NH---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---(CH}_2\text{)}_2\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---CH}_3\text{---CH=CH}_2$	0,4 - 1,2
0,25	H	$\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---(CH}_2\text{)}_4\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---NH---CH}_3\text{---CH=CH}_2$	2 - 6
0,75	H	$\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---(CH}_2\text{)}_4\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---NH---(CH}_2\text{)}_2\text{---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---CH}_3\text{---CH=CH}_2$	0,1 - 0,3

* fraction molaire de méthacrylate de méthyle.

Tableau VI : Caractéristiques lithographiques de copolymères du méthacrylate de méthyle et d'acrylates.

De même BARTELT (28) a étudié le polydiallylorthophtalate :



La sensibilité est de 1.10^{-6} C.cm⁻² environ et la résolution de 0,2 μ m. Cette résine possède aussi une adhérence, une stabilité thermique et une résistance à la gravure humide bonnes.

LENZO et SPENCER (29) et plus récemment YONEDA et coll. (30) se sont aussi intéressés à ce polydialhylorthophtalate. Ce dernier auteur a obtenu une sensibilité de 4.10^{-6} C. cm⁻² sous 15 keV.

III-5-5. Polymères comportant des groupements époxy ou épithio

Le groupement époxy constitue une fonction intéressante pour l'amélioration de la sensibilité d'une résine.

Ainsi une résine désignée sous le nom "COP" a été utilisée et étudiée de manière intensive dans de nombreux laboratoires et constitue actuellement la résine la plus sensible aux électrons (2.10^{-8} C. cm⁻²). Cette résine est un copolymère 2 : 1 de méthacrylate de glycidyle et d'acrylate d'éthyle. La partie glycidyle est sensible à l'irradiation et la partie acrylate assure l'adhérence au substrat. Les travaux de TANIGUCHI et coll. (31) sur l'homopolymère du méthacrylate de glycidyle (PGMA) et de THOMPSON (32) sur des copolymères de composition variable de ce dernier avec l'acrylate d'éthyle sont reportés dans le tableau VII

Une augmentation de la masse molaire entraîne une augmentation de la sensibilité et une diminution du contraste.

$[\eta]$	% époxy (en mole)	l	Dg $\times 10^6$ C. cm ⁻²	γ	Référence
0,16	82	2,3	0,34	1,2	32
0,24	58	2,5	0,31	1,1	32
0,44	79	2,4	0,06	1,0	32
0,74	68*	3,7	0,019	0,7	32
0,89	71	4,5	0,016	0,7	32
**	100	1,06	0,4	2,0	31

* Composition correspondant au COP

** $M_p = 132000$

Tableau VII : Caractéristiques lithographiques de l'homopolymère et des copolymères de méthacrylate de glycidyle et d'acrylate d'éthyle.

Le PGMA gonfle lors du développement et présente une mauvaise résistance à la gravure. Les effets de gonflement peuvent être minimisés par l'introduction de groupements élevant la température de transition vitreuse de la résine.

Ainsi THOMPSON et coll. (13,33) ont étudié les propriétés lithographiques de copolymères de ces dérivés glycidyliques avec le styrène. Les résultats reportés dans le tableau VIII indiquent comme l'on pouvait s'y attendre, que la sensibilité de ces résines diminue par rapport à celle du COP en raison de la présence du noyau benzenique mais elle reste suffisante pour des applications sous rayonnement électronique.

Ces copolymères possèdent une température de transition vitreuse plus élevée (T_v du COP=34°C) et donc une meilleure stabilité et une meilleure résistance à la gravure plasma que le COP.

Polymère	% Epoxy (en mole)	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	I	$T_v (^\circ C)$	$D_g \times 10^{-6}$ (C. cm ⁻² 10 keV)	γ	Référence
P(St-co-GA)	22	57	1,6	53	5	1,1	13
P(St-co-GA)	44	50,2	2,0		1,6	1,1	13
P(St-co-GMA)	64	141	1,8	90	2,0	1,3	13
P(St-co-GMA)	79	218	1,9		0,95 *	0,9	13
P(Cl St - co-GMA)	71	270	2,16		0,9	1,2	33
P(Cl St co-GMA)	50	293	2,16		1,5 *	1,5	33

0,7
* D_g

St = styrène
ClSt = chloro styrène

GA = acrylate de glycidyle
GMA = méthacrylate de glycidyle

Tableau VIII : Caractéristiques lithographiques de copolymères de dérivés glycidyliques et du styrène.

Le groupement époxy a été aussi testé dans d'autres polymères (25,34,35). Ainsi les valeurs du tableau IX font apparaître l'amélioration de la sensibilité par époxydation du polybutadiène. Toutefois le contraste reste inférieur à 1.

% époxy (en mole)	$\overline{M_p} \times 10^{-3}$	I	$Dg^{0,5}_{\lambda} \times 10^6$ (C.cm ⁻² à 5 keV)	γ
0	204	2,65	0,15	0,93
23	174	3,45	0,05	0,61
86	95	2,07	0,05	0,62

Tableau IX : Caractéristiques lithographiques du polybutadiène époxydé .

Dans le cadre d'un polymère contenant le groupe épithio $\text{C} \begin{smallmatrix} - \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{S} \begin{smallmatrix} / \\ - \end{smallmatrix} \text{C}$

GAZARD et coll (36) ont caractérisé le polyméthacrylate d'épithio-2,3 propyle). Une sensibilité de $0,5 \cdot 10^{-6}$ a été déterminée.

III-5-6. Polystyrène et ses dérivés.

a) Polystyrène (PS).

Le polystyrène est une résine négative possédant un bon contraste et une excellente résistance à la gravure plasma, par contre, sa sensibilité est mauvaise.

Il a été étudié par de nombreux chercheurs (10,37 à 41). A titre d'exemple les résultats de FEIT et STILLWAGON (41) qui ont étudié des

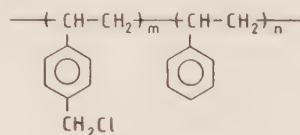
échantillons de masses molaires différentes sont donnés dans le tableau X. Ces résultats montrent que la sensibilité dépend essentiellement de la masse molaire et qu'elle augmente avec celle-ci. Le contraste ne diminue que très légèrement.

$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	I	$D_g^{0,8} \times 10^6$ (C. cm ⁻²)	γ
160	1,12	92,4	2,3
233	1,17	52,7	2,2
411	1,17	23,1	2,1
600	1,24	19,8	2,1
1800	1,93	8,6	2,0

Tableau X : Caractéristiques lithographiques du polystyrène (41).

b) Polystyrène chlorométhylé (CMS)

En vue d'augmenter la sensibilité du polystyrène, IMAMURA et coll (38,42,43) ont étudié des polystyrènes chlorométhylés de structure



obtenus par chlorométhylation plus ou moins complète du polystyrène. Leurs résultats sont reportés dans le tableau XI.

$\overline{M_p} \times 10^{-3}$	I	CR (%)	T _v (°C)	$D_g^{0,5} \times 10^6$ (C. cm ⁻²)	γ
6,8	1,05	79	68	39	3,0
14	1,03	46	98	15	2,2
15	1,03	53	98	14	2,2
65	1,05	47	103	4	1,9
91	1,10	98	105	2,2	1,8
145	1,10	43	110	1,3	1,7
560	1,10	42	115	0,4	1,4
530	3,30	95	112	0,75	1,0

CR = taux de chlorométhylation

Tableau XI : Caractéristiques litographiques du polystyrène chlorométhylé à 20 keV (42).

L'introduction d'un groupement chlorométhyle présentant la liaison C-Cl permet d'augmenter la sensibilité par rapport au polystyrène d'un facteur d'environ 50. Dans le tableau XI nous pouvons noter que l'augmentation de la masse molaire entraîne aussi une augmentation de la sensibilité, par contre, le contraste diminue. Le meilleur contraste ($\gamma=3$) est obtenu pour la masse molaire la plus faible. L'examen comparatif des deux derniers résultats semble indiquer que le contraste diminue quand l'indice de polymolécularité augmente ($\gamma = 1,0$ pour $I = 3,3$ et $\gamma = 1,4$ pour $I = 1,1$) à masses molaires sensiblement égales. La résolution annoncée est de $0,3\mu\text{m}$ et la résistance à la gravure plasma de $40 \text{ \AA} / \text{mn}$.

Au cours de notre travail, TOYOSODA (44) a commercialisé du polystyrène chlorométhylé (CMS) avec les caractéristiques lithographiques illustrées dans le tableau XII.

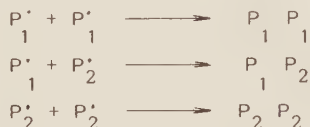
$\overline{M_p} \times 10^{-3}$	I	T_v (°C)	$\frac{0,5}{D_g} \times 10^6$ (C. cm ⁻²)	γ
13	1,1	105	16	2,3
53	1,1	105	4,0	1,8
130	1,1	105	1,8	1,7

Tableau XII : Caractéristiques lithographiques du polystyrène chlorométhylé commercialisé.

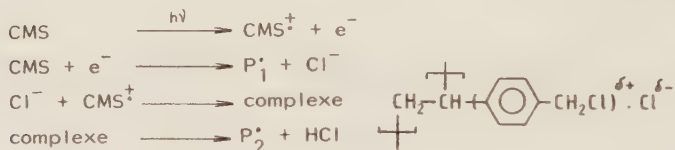
Trois mécanismes de réticulation du CMS ont été proposés (42,45, 46). Tous font intervenir la formation de deux radicaux :



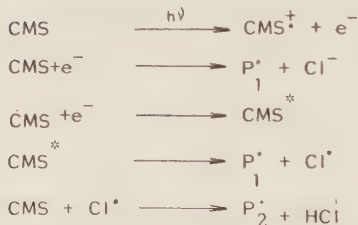
Ces deux radicaux conduisent à la réticulation en se recombinaut entre eux suivant l'une ou l'autre des trois réactions :



Ces mécanismes se différencient par la formation des deux radicaux P'_1 et P'_2 . Le premier fait intervenir la suite réactionnelle :



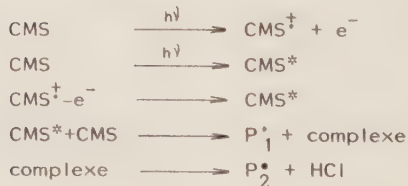
le deuxième



ou



le troisième



c) Poly(chlorométhylstyrène) (PCMS)

En 1981, CHOONG et KAHN (47) ont étudié les performances lithographiques du poly(chlorométhylstyrène). Cette résine est obtenue par polymérisation radicalaire d'un monomère commercialisé contenant 60% d'isomère méta et 40% d'isomère para. Dans le tableau XIII sont reportés des numéros 1 à 8 les caractéristiques des échantillons qu'ils ont étudiés.

Ces auteurs (48) ont ensuite caractérisé le poly(chlorométhylstyrène) en lithographie aux rayons X.

Dans le tableau XIII sous le n°9 figure aussi le résultat de FEIT et coll. (49) sur cette même résine, qui, à masse molaire égale, présente une meilleure sensibilité que les précédentes.

Dans ce même tableau figurent également les polymères numéros 10 et 11 (42,50) concernant le poly(chlorométhylstyrène) obtenu à partir du mélange des monomères ortho 60% et para 40%. Nous pouvons noter que le mélange méta-para est plus sensible que le mélange ortho-para.

La sensibilité du PCMS augmente aussi avec un accroissement de la masse molaire, tandis que le contraste diminue. Ce dernier résultat s'explique par le fait que pour un polymère de masse molaire élevée, la densité de réticulation est moindre comparée à un polymère de faible masse, entraînant par conséquent un gonflement plus important et donc un contraste plus faible.

N°	$\bar{M}_p \times 10^{-3}$	l	Tv(°C)	$D_g \times 10^6$ (C.cm ⁻²)	γ	référence
1	22	1,32		6,70	2,1	47
2	26	2,08		6,10	1,5	47
3	112	1,95		1,50	1,4	47
4	175	1,85		1,20	1,3	47
5	371	2,10		0,50	1,0	47
6	381	1,56		0,30	1,6	47
7	420	1,76		0,35	1,0	47
8	452	2,28		0,35	0,8	47
9	169	1,90	80	0,46	1,5	49
10	96	1,80	110	2,50	1,5	42
11	124	3,74		2,00	2,1	50

Tableau XIII : Caractéristiques lithographiques du poly(chlorométhylstyrène).

En comparant les résultats figurant dans les tableaux X, XI, XII et XIII pour des échantillons de PS, CMS et PCMS de masse molaire sensiblement identique (130 à 175000), nous pouvons constater l'influence de l'augmentation de la teneur en groupement CH_2Cl . La sensibilité augmente avec la teneur en CH_2Cl tandis que le contraste diminue.

De plus, nous pouvons noter le contraste plus élevé du PCMS par rapport au PGMA et au COP. Cette différence est attribuée à un mécanisme de réticulation par étape pour le premier, alors que pour les autres, c'est un mécanisme de réaction en chaîne (51). Ces mécanismes sont schématisés dans la figure 7.

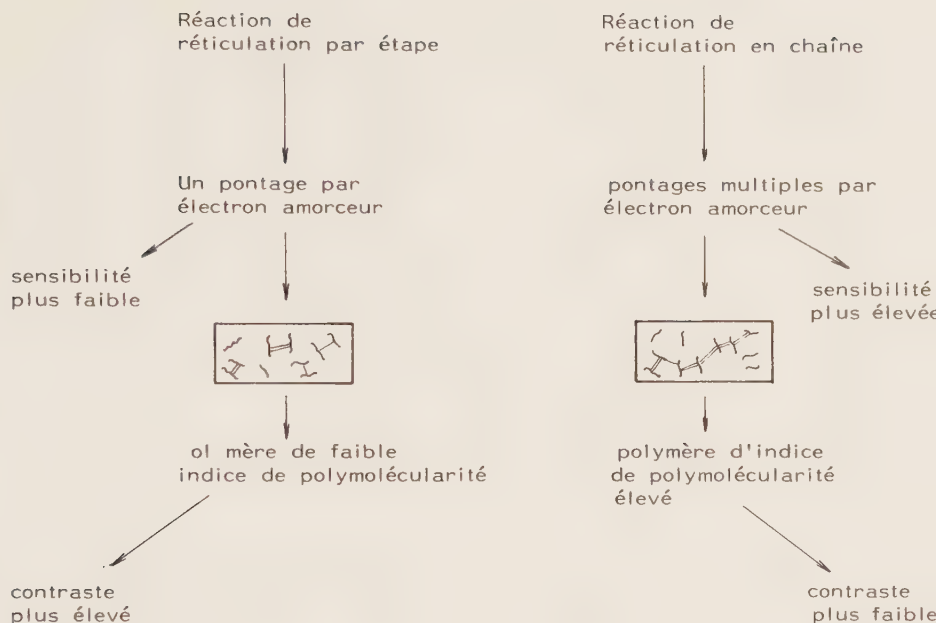


Figure 7 : Influence de la nature de la résine de réticulation sur la sensibilité et le contraste.

d) Poly(méthylstyrène)chloré (CPMS)

Plus récemment une étude lithographique a été réalisée par KAMOSHIDA et coll (52) et TARASCON et coll. (53) sur le poly(méthylstyrène) chloré. La chloration du poly(méthylstyrène) conduit à un mélange complexe de différentes structures, avec des teneurs en chlore variable. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau XIV.

$\overline{M_p} \times 10^{-3}$	I	%Cl	Tv (°C)	$Q_5 \quad 6$ $D_g \times 10^{-2}$ (C.cm ⁻²)	E (keV)	γ	référence
11,9	1,37	16,8		1,65	10	1,55	52
12,2	1,33	5,0		2,90	10	1,72	52
22,2	1,35	9,1		0,86	10	1,6	52
23,0	1,30	13,6		0,78	10	1,74	52
22,0	1,20	17,2		0,78	10	1,78	52
"				1,50	20	1,79	52
"				1,78	30	2,09	52
23,2	1,39	20,1		0,80	10	1,59	52
22,7	1,21	25,7		0,76	10	1,87	52
22,3	1,27	30,6		0,81	10	1,80	52
58,3	1,41	16,8		0,25	10	1,19	52
218	1,75	0	93,0	23	20	1,39	53
237	1,95	1,3	94,0	1,65	20	1,62	53
267	2,05	14,5	103,5	0,94	20	1,37	53
246	1,82	26,5	121,0	1,15	20	1,57	53
278	2,20	36,5	137,0	1,35	20	1,35	53
289	2,00	42,5	151,5	2,15	20	1,38	53

Tableau XIV : Caractéristiques lithographiques du poly(méthylstyrène) chloré .

KAMOSHIDA et coll (52) et TARASCON et coll (53) ont étudié systématiquement le poly(méthylstyrène) chloré avec différentes teneurs en chlore pour des M_p comprises respectivement, entre 22.10^3 et $23.2.10^3$ et entre 218.10^3 et 289.10^3 .

Pour les deux séries de travaux nous pouvons observer une augmentation très rapide de la sensibilité jusqu'à une teneur en chlore de 14,5% à 17,2% suivie d'une diminution.

Ce phénomène est illustré sur la figure 8.

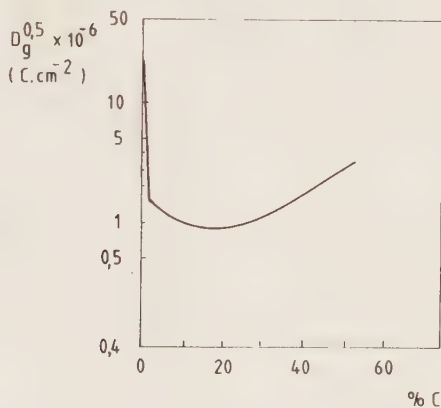
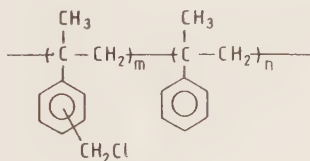


Figure 8 : Influence de la teneur en chlore sur la sensibilité du polyméthylstyrène chloré.

En comparant les résultats mentionnés dans les tableaux XI, XIII et XIV pour des masses molaires de l'ordre de 20 000, nous constatons que la sensibilité qui paraît la meilleure est celle du CPMS à teneur optimale en chlore, alors que le contraste reste à peu près constant.

e) Poly(α -méthylstyrène)chlorométhylé (α -M-CMS)

SUKEGAWA et coll. (54) ont étudié les performances lithographiques du poly(α -méthylstyrène)chlorométhylé de structure :



Les contrastes obtenus sont beaucoup plus élevés comparés à ceux du polystyrène chlorométhylé. La résolution dépend essentiellement de l'épaisseur du film et de la masse molaire. Une résolution de $0,2 \mu\text{m}$ peut être obtenue pour $\overline{M_p} = 19\ 10$ et une épaisseur de film de $0,2 \mu\text{m}$ ($Dg^{0,5} = 33.10^6 \text{ C.cm}^{-2}$). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau XV.

$\overline{M_p} \times 10^{-3}$	I	CR(%)	T _v (°C)	$0,5 \text{ }^6$ $Dg \times 10^{-2}$ (C. cm ⁻²)	γ
8,3	1,91	96,9	164	42	4,1
19	1,20	96,6	168	33	3,0
48	1,07	92,7	170	12,5	2,6
131	1,04	97,2	173	3,9	2,4
188	1,15	95,3	174	3,0	2,5

CR : taux de chlorométhylation.

Tableau XV : Caractéristiques lithographiques du poly(α -méthylstyryène) chlorométhylé.

f) Polystyrène chloré (CPS) et poly(chlorostyrène) (PCS).

La présence d'atome de chlore sur le cycle aromatique peut s'obtenir soit par chloration du polystyrène soit par polymérisation des ortho, méta ou para chlorostyrène.

Les résultats obtenus avec ces différents types de résines sont donnés dans le tableau XVI.

Polymère	$\overline{M_p} \times 10^{-3}$	I	T _v (°C)	$0,5 \text{ } \overline{D_g} \times 10^{-2}$ (C.cm ⁻²) (20 keV)	γ	référence
CPS	170	1,21	133	12,9*	2,2	41
	281	1,32		8,8*	1,9	41
	411	1,37		6,8*	1,7	41
	646	1,56		4,2*	1,7	41
P4-CS	154	1,90		7,9*	1,5	41
	158	1,90		1,9	1,5	49
	290	2,97		4,6	1,8	55
	300	2,00		5,0**	3,5	56
	700	1,80		2,0**	3,5	56
P3-CS	167	2,30		1,5	1,4	49
P2-CS	161	2,10		3,6	1,6	49

* $\overline{D_g}^{0,8}$

** 25 keV

Tableau XVI : Caractéristiques lithographiques du polystyrène chloré et du polychlorostyrène.

La sensibilité du polystyrène chloré est 10 fois supérieure à celle du polystyrène et donc plus faible que celles du polystyrène chlorométhylé et du poly(chlorométhylstyrène).

De plus dans le cas du polychlorostyrène (PCS), la sensibilité dépend aussi de la position de l'atome de chlore sur le cycle aromatique. L'ordre de sensibilité est $P3-CS \approx P4-CS > P2-CS$ avec un contraste à peu près identique ($\overline{M_p} \sim 160 \cdot 10^3$) comme dans le cas du poly(chlorométhylstyrène) la substitution en position ortho est moins sensible que les deux autres.

g) Polybromostyrène (PBS)

En 1980, BRAULT et MILLER (55) ont caractérisé le poly(bromo-4-styrène) commercial. Ils ont observé une sensibilité de $1,7 \cdot 10^{-6} \text{C. cm}$ sous 20 keV et un contraste de 1,89 pour $\overline{M}_p = 534 \cdot 10^3$ avec $l=2,01$.

Cette résine a une sensibilité voisine du poly(chloro-4-styrène) la présence de la liaison C-Br augmente la sensibilité d'un facteur d'environ 10 par rapport au polystyrène.

h) Polystyrène iodé (IPS)

Le polystyrène iodé a été caractérisé par SHIRAISHI et coll.(57). Ils l'ont obtenu par iodation du polystyrène. Pour un degré de polymérisation de 2400 et un taux d'iodation de 0,73, ils ont noté une sensibilité de $1 \times 10^{-6} \text{C. cm}^{-2}$ sous 15 keV avec un contraste de 1,6.

Cette sensibilité est 10 fois supérieure à celle du polystyrène et donc comparable à celle des dérivés chlorés et bromés. Ce résultat paraît surprenant si on les compare à la labilité relative des atomes d'halogène dans les liaisons C-Cl, C-Br et C-I.

III-6. CONCLUSION

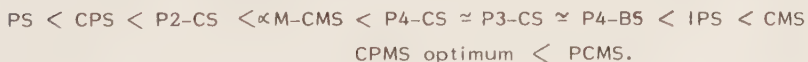
Cette étude bibliographique nous montre que les résines négatives ont une bonne sensibilité et un contraste peu élevé. Les résines qui renferment des noyaux aromatiques comparés à celles qui possèdent des chaînes aliphatiques ont une meilleure stabilité chimique et thermique et donc une meilleure résistance à la gravure plasma qui prend un essor de plus en plus important dans la technologie d'élaboration des composants et circuits intégrés.

De nombreux chercheurs ont synthétisé et caractérisé les résines négatives et particulièrement des dérivés styréniques en recherchant à améliorer les propriétés lithographiques.

Dans le tableau XVII nous présentons de façon comparative les résultats obtenus sur des dérivés du styrène.

L'introduction de l'atome d'halogène ou du groupement CH_2X dans n'importe quelle position du cycle aromatique ou de la chaîne aliphatique du polystyrène permet d'augmenter la sensibilité.

Une meilleure sensibilité a été obtenue dans le cas du poly(chlorométhylstyrène). On observe l'ordre de sensibilité croissante suivante:



Pour le CPMS, la teneur en chlore intervient (cf. figure 8).

Toutefois nous avons pu remarquer que dans certains cas les résultats pour une même résine varient d'un auteur à l'autre et que la sensibilité paraît de façon surprenante, identique quand on passe du chlore au brome et à l'iode.

Dans le cas des dérivés chromoéthylés du polystyrène, les études ont été réalisées sur des mélanges d'isomères ou des produits partiellement chlorométhylés.

Polymère	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	I	%Cl	$\begin{matrix} 0,5 & 6 \\ Dg \times 10 & \\ C.cm^{-2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} E \\ (keV) \end{matrix}$	γ	Réf
PS	160	1,12	0	92,40*	20	2,30	42
	430	1,05	0	22,70	20	2,20	39
CMS	145	1,10	12,2	1,30	20	1,70	43
	560	1,10	12,0	0,40	20	1,40	43
PCMS	169	1,90	23,3	0,46	20	1,50	50
	175	1,85	23,3	1,20	20	1,30	48
	371	2,10	23,3	0,50	20	1,00	48
	452	2,28	23,3	0,35	20	0,80	48
CPMS	237	1,95	1,3	1,65	20	1,62	54
	267	2,05	14,5	0,94	20	1,37	54
α M-CMS	188	1,15	20,6	3,00	20	2,50	55
CPS	170	1,21		12,90*	20	2,20	42
	411	1,37		6,80*	20	1,70	42
P4-CS	158	1,90	25,6	1,90	20	1,50	50
	300	2,00		5,00	25	3,50	57
	700	1,80	25,6	2,00	25	3,50	57
P3-CS	167	2,30	25,6	1,50	20	1,40	50
P2-CS	161	2,10	25,6	3,60	20	1,60	50
P4-BS	534	2,01	0	1,70	20	1,89	56
	470**	-	0	1,00	15	1,60	58

*Dg^{0,8} ** $\overline{M}_n$

PS = polystyrène

CMS poly(styrène chlorométhylé)

PCMS poly(chlorométhylstyrène)

CPMS poly(méthylstyrène chloré)

α M-CMS poly(α -méthylstyrène chlorométhylé)

CPS poly(styrène chloré)

P4-CS=poly(chloro-4 styrène)

P3-CS=poly(chloro-3 styrène)

P2-CS=poly(chloro-2 styrène)

P4-BS=poly(bromo-4 styrène)

IPS = polystyrène iodé

Tableau XVII : Récapitulatif des caractéristiques lithographiques du polystyrène et de ses dérivés.

En conséquence, nous nous sommes tout d'abord proposés d'étudier les propriétés d'échantillons de masse molaire variable de poly(parachlorométhylstyrène) dans lequel chaque noyau benzenique porte en para un groupement CH_2Cl et de rechercher ensuite l'influence de la substitution de l'atome de chlore par les atomes de brome et d'iode plus labiles. Comme le groupement $-\text{CH}=\text{CH}_2$ permet d'apporter lui aussi des améliorations, nous avons envisagé l'étude du poly(paravinylstyrène) dont les propriétés lithographiques ne sont pas connues.

Il est à noter que lorsque ce travail a débuté les propriétés du poly(parabromostyrène) n'étaient pas publiées. Aussi avons nous étudié ce produit.

Dans le chapitre suivant nous présentons donc la synthèse et la caractérisation du parachlorométhylstyrène, du poly(parachlorométhylstyrène), du poly(parabromométhylstyrène), du poly(paraiodoéthylstyrène) du poly(paravinylstyrène) et du poly(parabromostyrène). Il est à noter que dans ces polymères, chaque motif monomère comporte un groupement labile susceptible de donner lieu à une réaction de réticulation. La résine irradiée présentera donc une haute densité de réticulation susceptible de diminuer le phénomène de gonflement lors du développement.

Le cinquième chapitre fait l'objet des résultats concernant les caractéristiques lithographiques sous irradiation électronique des différentes résines synthétisées.

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES ET DES POLYMERES

IV-1. INTRODUCTION

Nous avons déjà indiqué que la chloration ou la chlorométhylation du polystyrène n'est jamais une réaction totale de substitution.

Donc pour obtenir le poly(parachlorométhylstyrène) pur il est nécessaire de synthétiser le monomère à l'état pur avant la polymérisation.

En ce qui concerne les dérivés bromo et iodo méthylés et vinylé, nous avons été amenés à faire leur synthèse à partir du poly(parachlorométhylstyrène).

Quand au parabromostyrène, le monomère peut être acheté directement dans le commerce.

Nous allons présenter successivement après un rappel bibliographique la synthèse et la caractérisation des monomères et des polymères.

L'ensemble des travaux de synthèse qui ont été effectués est représenté sur la figure 9. Les traits pleins représentent les réactions qui ont été réalisées. Les traits en pointillé les réactions possibles.

IV-2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DU PARACHLOROMETHYLSTRENE (p-CMS)

IV-2-1. Méthodes de synthèse

Le chlorométhylstyrène commercialisé est un mélange onéreux de différents isomères méta-para ou ortho-para dans le rapport de 60/40. La séparation des isomères est relativement difficile. CAMPS et coll. (58) ont proposé la méthode suivante :

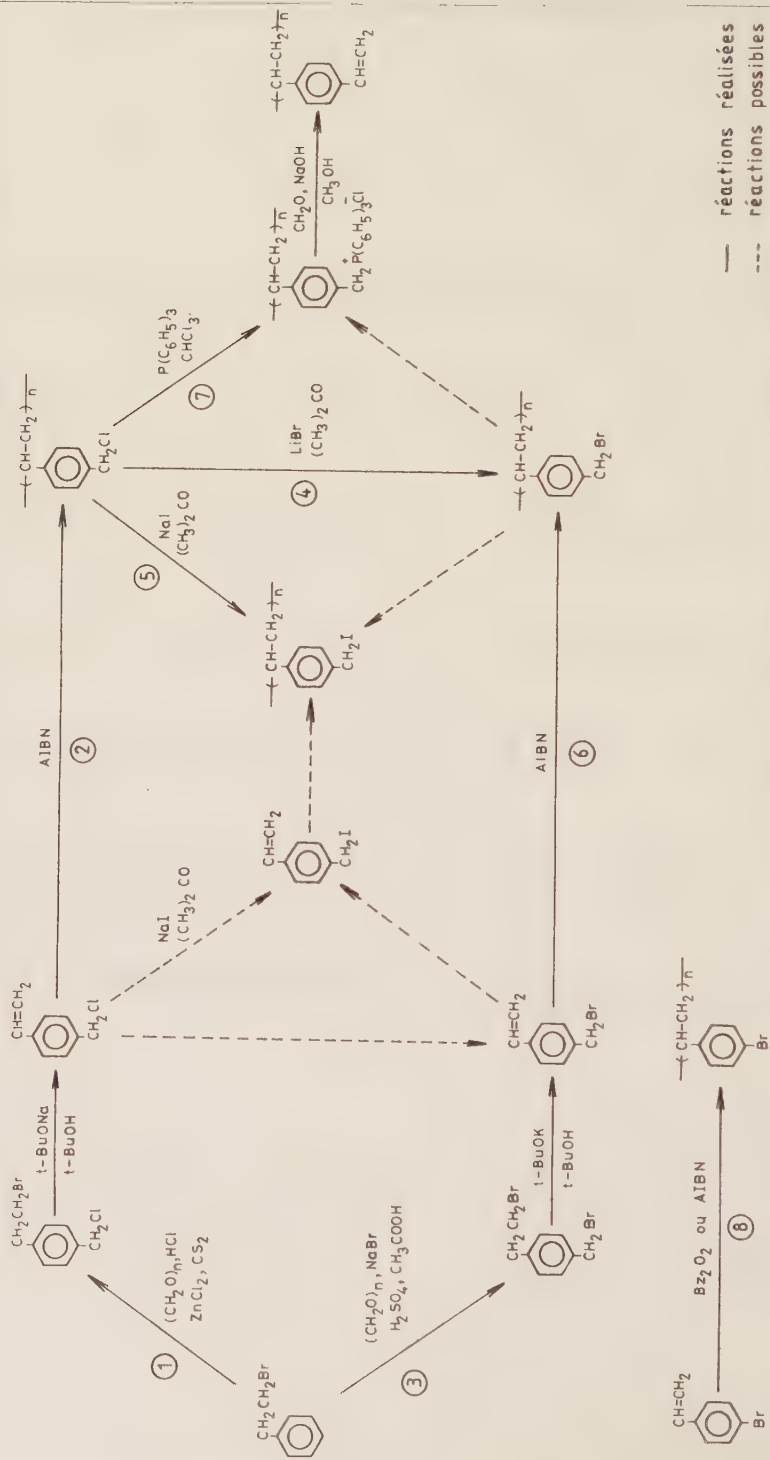
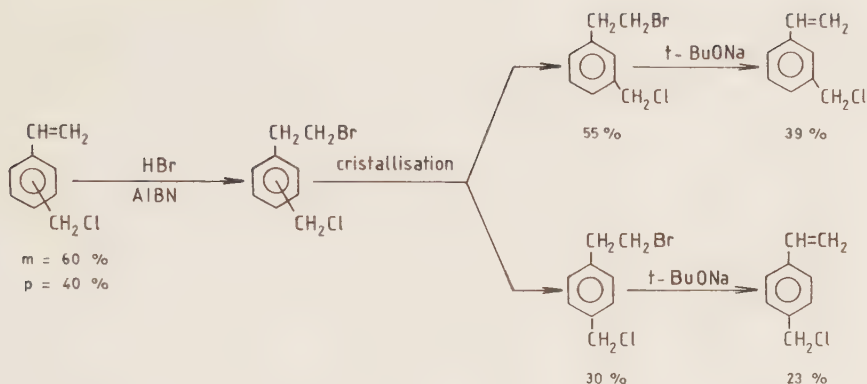


Schéma général de nos travaux concernant la synthèse des monomères et des polymères correspondants



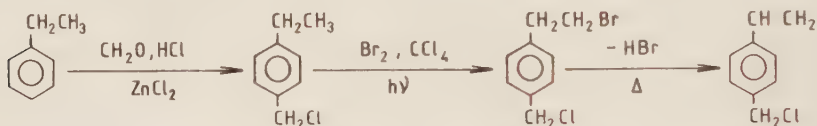
qui fait appel à une addition anti-Markovnikov de l'acide bromhydrique suivie d'une cristallisation fractionnée et d'une deshydrobromation. Ce procédé relativement long a un rendement faible.

Aussi avons nous recherché une méthode de synthèse directe.

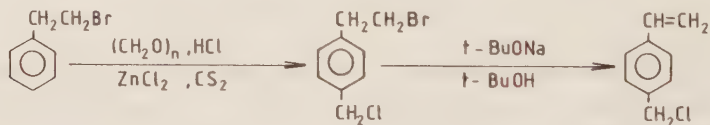
De l'examen de la littérature, il ressort que plusieurs auteurs se sont intéressés à la synthèse de ce monomère.

Une première série de travaux concerne la chlorométhylation du styrène. Ainsi les travaux contradictoires de WICHTERLE et CERNY (59, 60,61), BAMFORD et LINDSAY (62) et STAMBERG et coll. (63) font appel à la fraction du mélange de formol et d'acide chlorhydrique avec le styrène catalysée par le soufre qui conduit à une addition sur la double liaison et non sur le noyau aromatique. La même réaction effectuée par HONG et coll. (64) en présence de chlorure de zinc semble conduire au parachlorométhylstyrène.

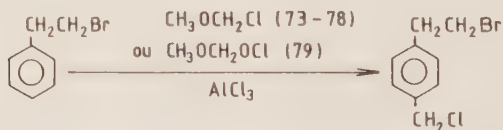
Une deuxième série de méthodes de chlorométhylation se fait en passant par l'intermédiaire $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ qui est ensuite deshydrohalogéné soit par catalyse par Al_2O_3 (65) soit par la chaleur (66-71) soit encore à l'aide du tertiobutylate de sodium (72) ou de potassium (73-78). C'est ainsi que certains auteurs (67-71) en suivant le schéma réactionnel ci-dessous :



ont obtenu un rendement final en monomère inférieur à 45%. Par la suite, la méthode de KONDO et coll. (72) utilisant au départ le bromure d'éthylbenzène conduit à un rendement de l'ordre de 45% en parachlorométhylstyrène, mais en deux étapes évitant ainsi la photobromation du groupement éthyle.

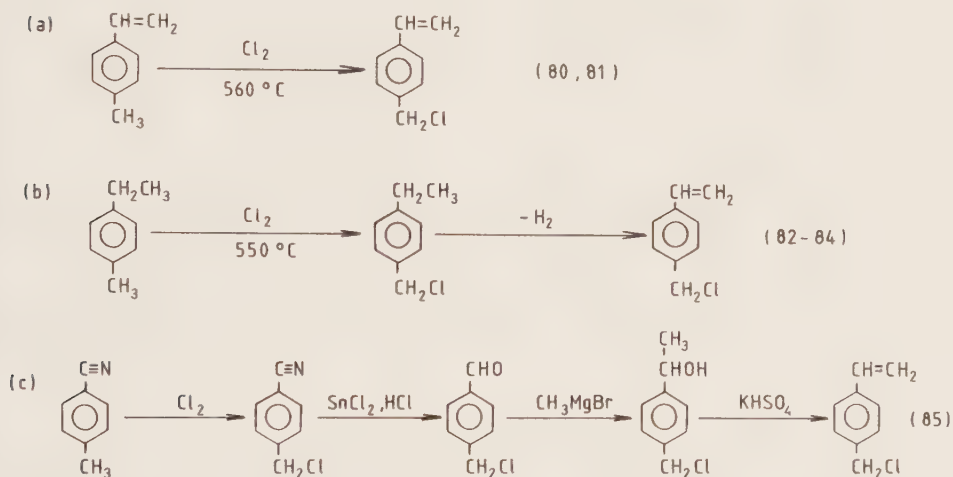


La synthèse de l'intermédiaire ci-dessus peut être aussi réalisée selon la réaction :

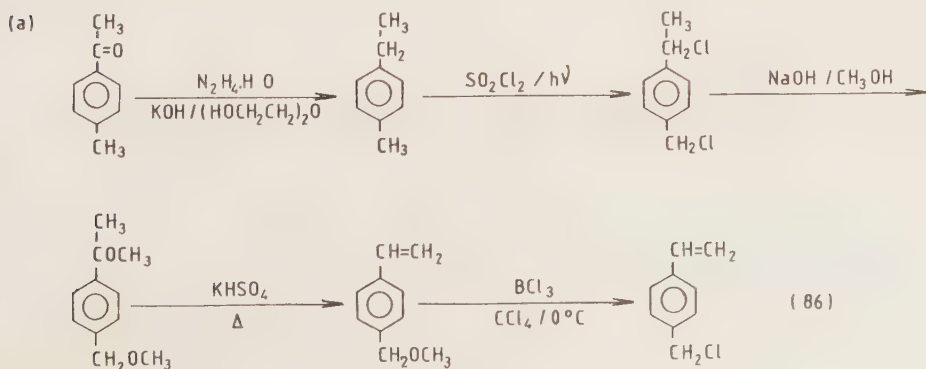


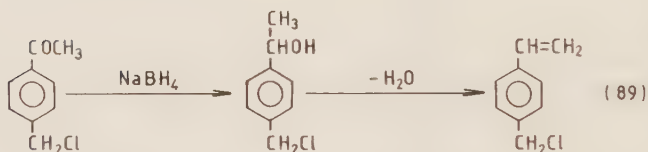
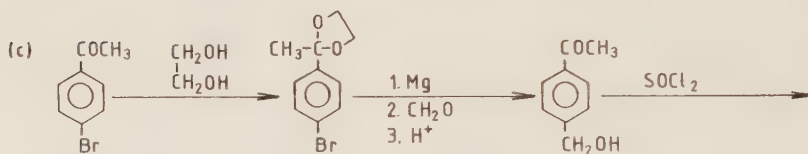
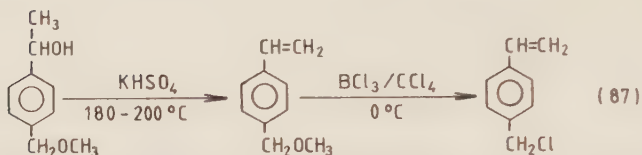
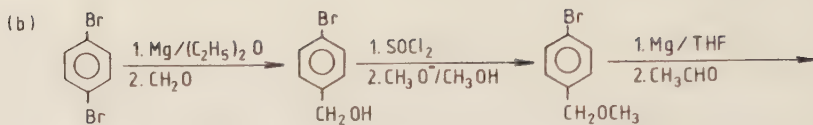
Dans cette réaction, l'utilisation du chlorométhylméthyléther toxique (73-78) ne donne qu'un rendement de 22%, et celle du chlorure de méthoxyacétyle (79) a été publiée au cours de notre expérimentation.

Une troisième série de méthodes fait intervenir des procédés de chloration. Les trois voies ci-dessous ont été proposées :



Enfin, nous pouvons noter plusieurs autres procédés, tous longs et complexes (86-89) ; nous citons ici quelques exemples.

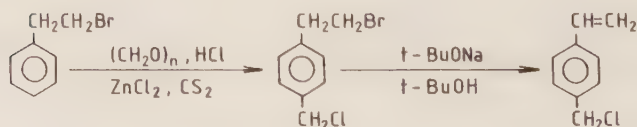




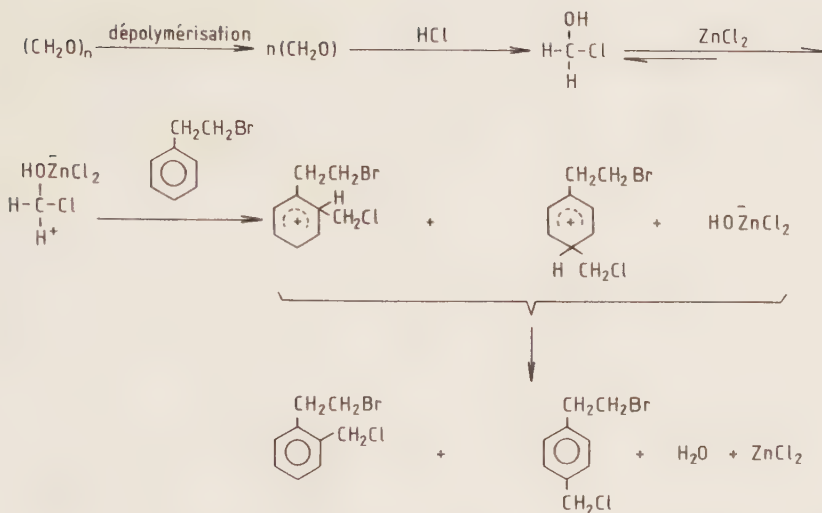
IV-2-2. Préparation et caractérisation du parachlorométhylstyrène (p-CMS).

En examinant la complexité des réactions, le rendement obtenu et les possibilités d'expérimentation au laboratoire, nous avons choisi comme méthode celle de KONDO et coll. (72).

Nous avons obtenu le parachlorométhylstyrène en deux étapes :



Cette suite réactionnelle constitue l'étape ① de la figure 9. Le mécanisme proposé (90) pour cette réaction est le suivant :



Nous obtenons un mélange des isomères (ortho et parachlorométhyl) bromoéthylbenzène dans une proportion o/p égale environ à 1/4. Le spectre de RMN¹H (figure 10(b)) présente deux signaux à 4,5 et 4,6 ppm correspondant aux CH₂Cl des deux isomères. Par recristallisation dans l'éther de pétrole, nous avons isolé l'isomère para pur. Ceci est confirmé par la disparition du signal à 4,6 ppm (figure 10(c)).

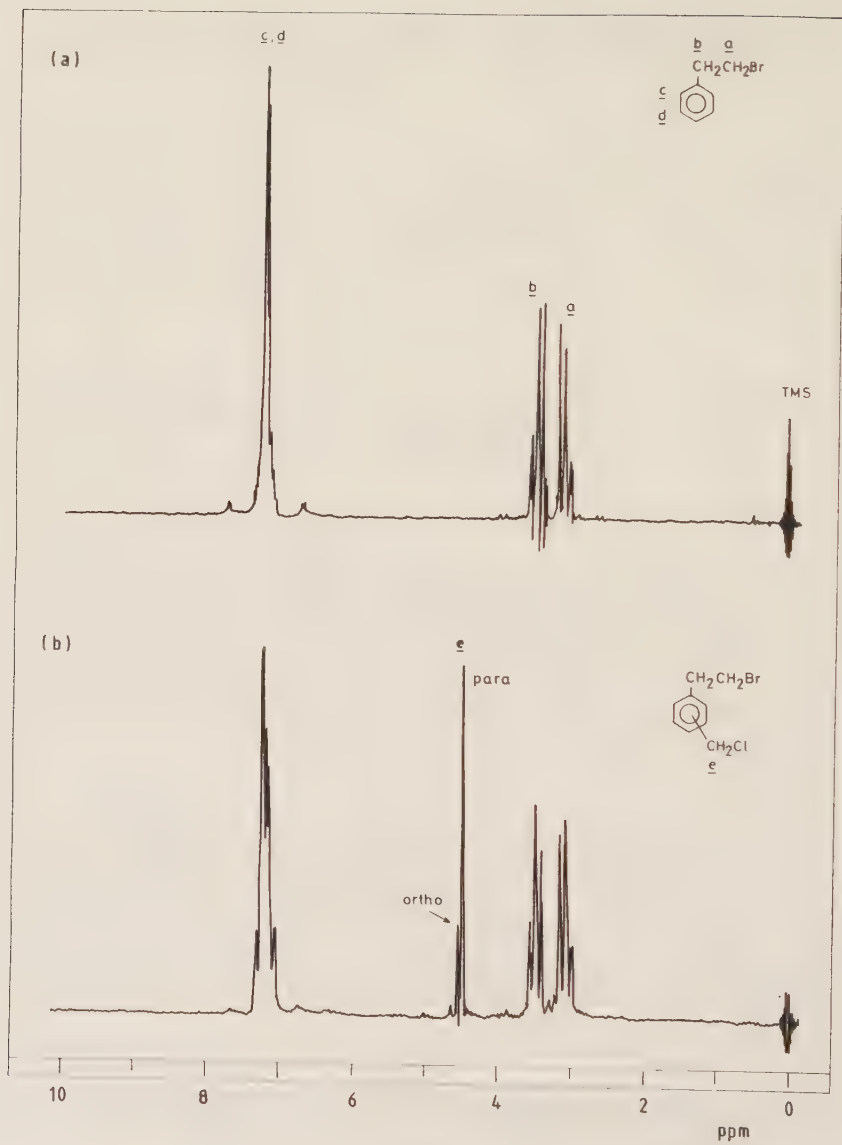
Le parachlorométhylstyrène pur est obtenu par deshydrobromation à l'aide de t-butyrate de sodium. Dans le spectre de RMN¹H (figure 10(d)) nous retrouvons entre 5 et 7,5 ppm les signaux caractéristiques du styrène. Ceci est encore confirmé par spectrométrie infrarouge (figure 11). Dans ce spectre, il apparaît des bandes à 1266 cm⁻¹ et à 1631 cm⁻¹ caractéristiques respectivement du groupement CH₂Cl et de la double liaison portée par un cycle aromatique.

IV-3. SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLY(PARACHLOROMETHYLSTYRENE)

(P(p-CMS))

IV-3-1. Méthodes de polymérisation

La présence de CH₂Cl dans la molécule de monomère ne permet



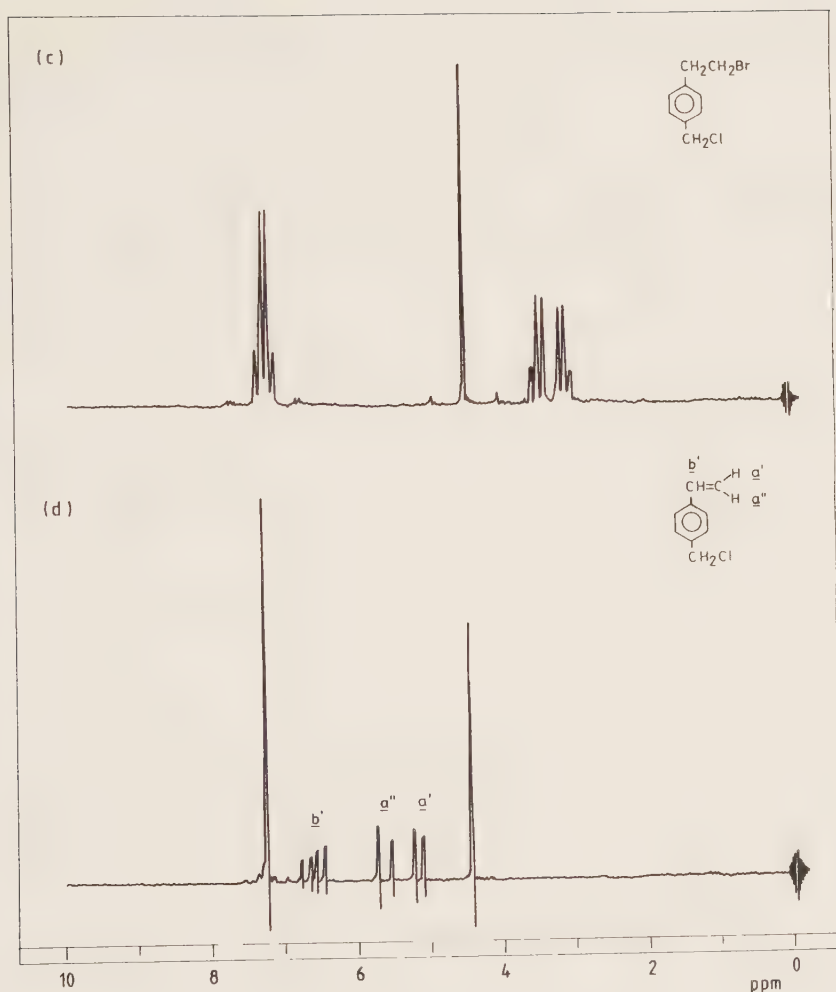


Figure 10: Spectres RMN ^1H à 90 MHz :

- (a) du bromo-1 phényl-2 éthane
(bromure d'éthylbenzène)
- (b) du mélange des isomères ortho et para du
bromo-1 chlorométhylphényl-2 éthane
- (c) du bromo-1 p-chlorométhylphényl-2 éthane
- (d) du parachlorométhylstyrène

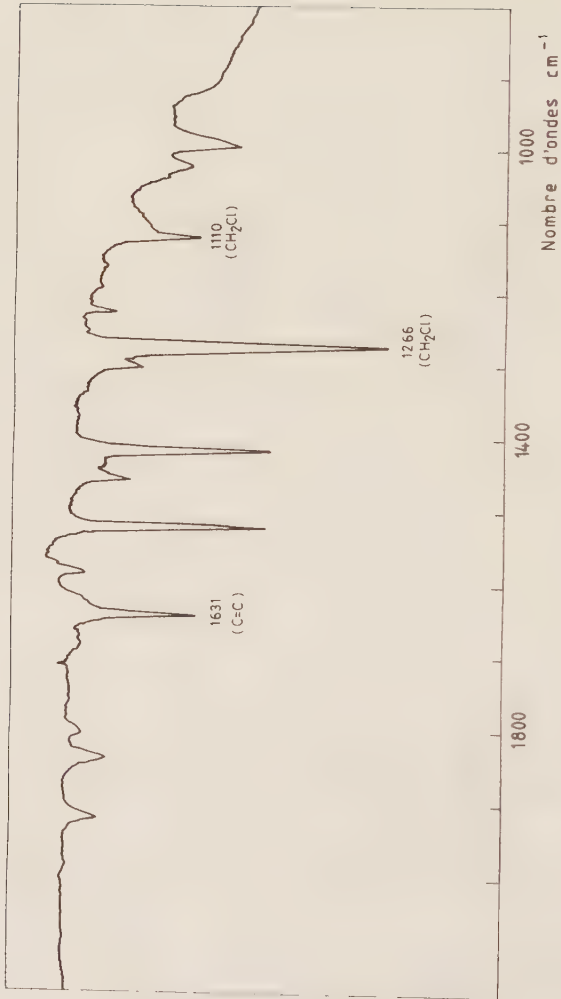
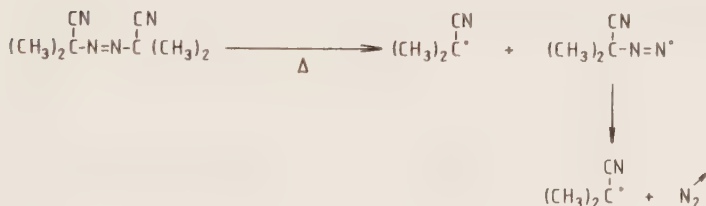


Figure 11: Spectre IR du parachlorométhylstyrène
(solvant : CCl_4)

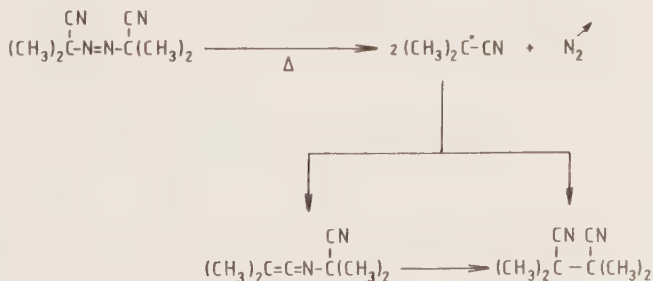
pas d'utiliser la polymérisation anionique. Nous avons donc choisi la polymérisation radicalaire en masse (73,75,78) et en solution (56,67,72, 91,92).

Les expériences ont été réalisées en utilisant les amorceurs classiques : l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle (Bz_2O_2) Leur composition thermique fait intervenir une rupture homolytique avec formation de radicaux.

a) Cas de l'AIBN



L'efficacité de cet amorceur n'est que de l'ordre de 0,70 car il y a formation de diméthyl (cyano-2 propyl-2)-N céténéimine et de tétraméthylsuccino dinitrile par effet cage.



L'énergie d'activation est de 30,8 kcal mole⁻¹ constante de vitesse de décomposition thermique est de 0,0072 h⁻¹ à 50°C, de 0,12 h⁻¹ 70°C et de 0,44 h⁻¹ 80°C.

b) Cas du peroxyde de benzoyle



Une perte d'efficacité de 20% peut être obtenu par effet cage.



L'énergie d'activation est de 30,0 kcal mole⁻¹. La constante de vitesse de décomposition thermique est de 0,053 h⁻¹ 70°C, de 0,32 h⁻¹ à 85°C et de 1,75 h⁻¹ à 100 °C.

IV-3-2. Préparation et caractérisation du poly(parachlorométhylstyryène) (P(p-CMS))

Les polymères obtenus ont été caractérisés par RMN¹H et IR. Deux spectres caractéristiques sont donnés sur les figures 12 et 13. Les masses molaires exprimées en équivalents polystyrène ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) sur colonnes styragel ou μ-styragel.

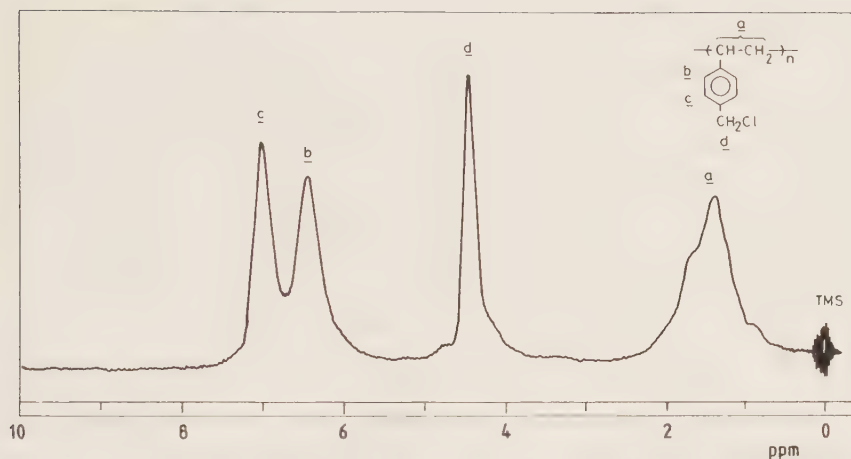


Figure 12: Spectre RMN ^1H à 100 MHz du poly(parachlorométhylstyène) (solvant: CDCl_3 , T: 50°C , réf.: TMS)

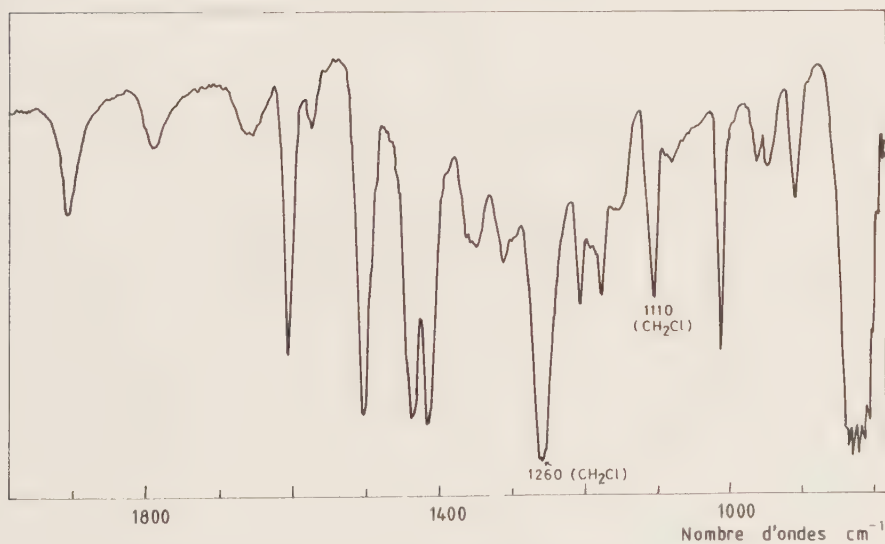


Figure 13: Spectre IR du poly(parachlorométhylstyène)

Les résultats de la polymérisation en masse en fonction des rapports des réactifs et de la température, sont rapportés dans le tableau XVIII. Pour des conditions opératoires identiques, nous observons des variations de masse molaire et d'indice de polymolécularité. Les résultats ne sont pas reproductibles par cette méthode. Ceci s'explique facilement: l'augmentation de viscosité et l'élimination difficile des calories surtout en fin de réaction provoquent des variations locales des conditions opératoires et donc entraînent cette non reproductibilité.

En vue d'améliorer et d'optimiser les caractéristiques du polymère, surtout son indice de polymolécularité, nous avons effectué la polymérisation en solution avec différents solvants et amorceurs. Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau XIX avec les conditions opératoires correspondantes.

Nous observons tout d'abord que le rendement est mauvais si on utilise le peroxyde de benzoyle comme amorceur et le toluène comme solvant lorsque l'amorceur est l'azobisisobutyronitrile.

Ensuite, nous notons que l'indice de polymolécularité est relativement constant. Le fait de travailler en solution, facilite les échanges de calories améliore donc la reproductibilité des synthèses.

En fonction de ces résultats nous avons choisi d'effectuer la polymérisation à 70°C avec le chlorobenzène comme solvant et l'azobisisobutyronitrile comme amorceur. Dans ces conditions nous avons préparé une série d'échantillons de poly(parachlorométhylstyrène) qui ont été ensuite testés pour leurs propriétés lithographiques et/ou utilisés comme produits de départ pour d'autres dérivés styréniques. Les conditions opératoires, les résultats et les caractéristiques molaires des résines obtenus sont donnés dans le tableau XX .

N°	p-CMS mole $\times 10^3$	AIBN mole $\times 10^3$	$\frac{\text{p-CMS}}{\text{AIBN}}$	T (°C)	t (mn)	R ^{dt} (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	I
1	82,0	16,40	5	80	40	70	5,80	13,7	2,38
2	13,1	2,62	5	80	40	88	9,65	17,1	1,77
3	82,0	16,40	5	80	40	84	7,12	19,2	2,71
4	82,0	16,40	5	80	40	80	6,65	24,2	3,65
5	16,3	1,63	10	80	40	91	18,32	37,5	2,05
6	83,3	0,17	490	80	40	37	41,86	69,6	1,66
7	16,3	0,17	96	80	40	90	45,13	84,3	1,87
8	13,1	0,03	437	70	1440	81	129,70	283,0	2,18

Tableau XVIII : Polymérisation radicalaire en masse du parachlorométhylstyrène.

N°	P-CMS mole x 10 ³	AIBN mole x 10 ³	$\frac{\text{p-CMS}}{\text{AIBN}}$	Solvant	T (°C)	t (h)	R ^d (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	I
1	13,1	0,0075	1747	C ₆ H ₅ Cl	65	36	53	76,2	142,7	1,87
2	13,1	0,0075	1747	C ₆ H ₅ Cl	70	84	66	60,5	120,0	1,98
3	13,1	0,0333	393	C ₆ H ₅ Cl	70	72	81	76,8	164,2	2,14
4	13,1	0,0333	393	C ₆ H ₅ Cl	70	72	76	87,7	175,5	2,00
5	19,7	0,0501	393	C ₆ H ₅ Cl	70	72	90	88,4	189,2	2,14
6	13,1	0,0075	1747	C ₆ H ₅ C	70	72	37	61,8	126,2	2,04
7	13,1	0,0075*		C ₆ H ₅ Cl	65	144	8	70,3	157,0	2,23

* peroxyde de benzoyle

Tableau XIX : Essais préliminaires de polymérisation radicalaire en solution du parachlorométhylstyrène.

N°	p-CMS mole x 10 ³	AIBN mole x 10 ³	p-CMS AIBN	Solvant	T(°C)	τ(h)	R ^{dt} (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	l
1	32,8	12,2	2,7	C ₆ H ₅ Cl	70	72	75	2,2	5,5	2,50
2	32,8	12,2	2,7	C ₆ H ₅ Cl	70	72	76	2,7	6,4	2,30
3	65,6	24,2	2,7	C ₆ H ₅ Cl	70	72	82	2,6	6,5	2,49
4	65,6	2,5	26,3	C ₆ H ₅ Cl	70	72	90	4,7	11,5	2,45
5	65,6	2,0	32,8	C ₆ H ₅ Cl	70	72	84	8,9	19,5	2,18
6	49,2	1,5	32,8	C ₆ H ₅ Cl	70	48	92	8,4	21,1	2,52
7	49,2	1,5	32,8	C ₆ H ₅ Cl	70	72	90	11,7	26,7	2,28
8	65,6	0,133	493	C ₆ H ₅ Cl	70	72	86	80,3	162,4	2,02

Tableau XX : Polymérisation radicalaire en solution du parachlorométhylstyrène.

IV-4. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES POLY(PARABROMO ET PARAIDO- METHYLSTYRENES)

IV-4-1. Méthodes de synthèse

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'amélioration des propriétés lithographiques de certaines résines a été obtenu en remplaçant l'atome de chlore par l'atome de brome ou d'iode. Nous nous sommes proposés d'appliquer cet échange au poly(parachlorométhylstyrène).

Quelques méthodes ont été proposées pour la synthèse des poly(parabromométhylstyrène) et poly(paraiodométhylstyrène). Tout d'abord en ce qui concerne le dérivé bromé deux voies ont été utilisées. La première est analogue à celle que nous avons utilisée pour le poly(parachlorométhylstyrène). Elle est schématisée sur la figure 9 (page 64) réactions (3) et (6). Le parabromométhylstyrène est obtenu (93) à partir du bromure d'éthylbenzène. Il est ensuite polymérisé radicalairement.

La deuxième voie est une réaction d'échange du chlore par le brome sur le poly(parachlorométhylstyrène) à l'aide du bromure de lithium (94) ou du bromure de sodium (94-96).

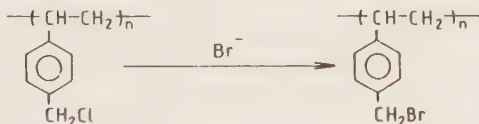
Quand au dérivé iodé, l'iodométhylation (93) du bromure d'éthylbenzène est pratiquement impossible. Le monomère iodé est très difficile à purifier et instable. L'iodométhylstyrène peut aussi être obtenu à partir du chlorométhylstyrène (93) par réaction d'échange. Enfin, comme dans le cas du dérivé bromé, la réaction d'échange de l'atome de chlore du poly(parachlorométhylstyrène) par l'iode est réalisable en présence d'iodure de sodium.

IV-4-2. Préparation et caractérisation du poly(parabromométhylstyryène (P(p-BMS))

Dans un premier temps nous avons essayé d'utiliser la voie directe de GOZDZ (93) qui présente l'avantage d'arriver à un dérivé totalement bromé. (étape ③ ; figure 9, page 64).

Malheureusement nous n'avons pas obtenu le monomère pur dans l'étape de deshalogénéation. Il se forme un produit secondaire que nous n'avons pas pu éliminer $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Les spectres RMN¹H et IR sur les figures 14 et 15 confirment cette attribution.

De ce fait nous avons utilisé la réaction d'échange.



Nous avons tout d'abord effectué plusieurs expériences en utilisant le bromure soit de sodium soit de lithium et différents solvants ou mélanges de solvants. Ces essais nous ont montré que les meilleures conditions correspondent au système bromure de lithium - acétone pure. En effet l'emploi des mélanges acétone : méthanol (3:1) ou acétone : dioxane (1:1) et du bromure de sodium se traduit par une récupération du produit de la réaction beaucoup plus faible. De plus la quantité de solvant utilisé paraît jouer un rôle important ; l'échantillon numéro 1 s'est révélé partiellement réticulé. Il est nécessaire de travailler en milieu très dilué. Les résultats obtenus avec les conditions opératoires sont reportés dans le tableau XXI.

Les produits obtenus ont été caractérisés par RMN¹H, IR et analyse élémentaire. En résonance magnétique nucléaire la distinction entre les groupements CH_2Br et CH_2Cl n'est pas possible. Les deux signaux font

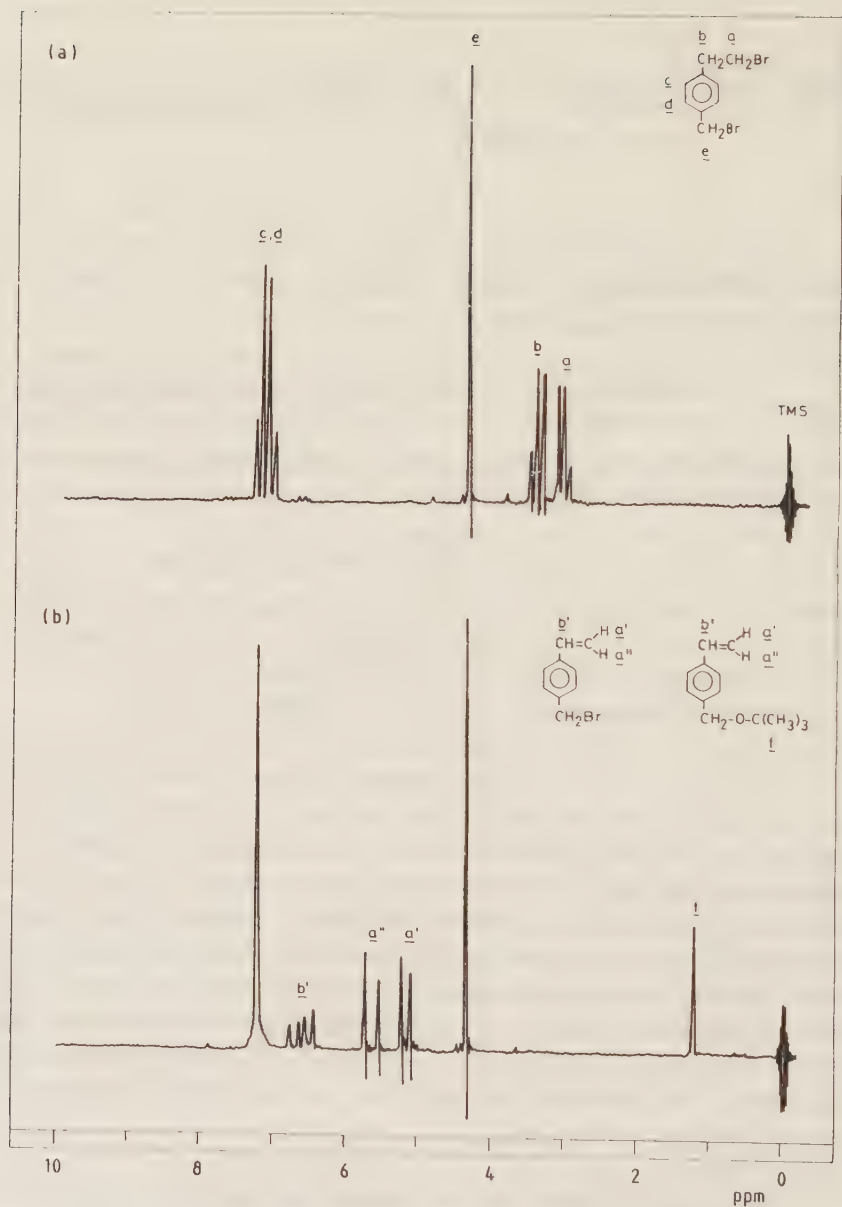


Figure 14: Spectres RMN ^1H à 90 MHz :

(a) du bromo-1 p-bromométhylphényl-2 éthane

(b) du parabromométhylstyrène avec 6 % de l'éther méthylstyrène t-butylique

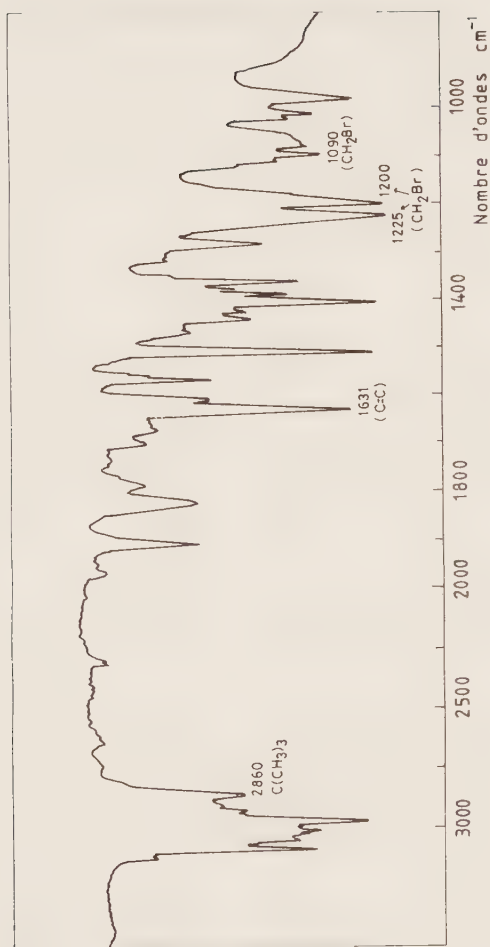


Figure 15: Spectre IR du parabromométhylstyrène avec
6 % de l'éther méthylstyrène t-butyle

N°	P(p-CMS)				LiBr mole. l ⁻¹	Acétone ml	T (°C)	t (h)	P (p-BMS)			taux de substitution (%)
	mole x 10 ³	$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	$\overline{Mp} \times 10^{-3}$	I					$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	$\overline{Mp} \times 10^{-3}$	I	
1	13,10	80,3	162,4	2,02	52,4	43,7	56	20				80
2	13,10	88,4	189,2	2,14	52,4	65,5	56	20	101,4	429,1	4,23	62
3	32,80	4,7	11,5	2,45	131,2	164	56	20	11,3	25,6	2,26	54
4	26,20	2,2	5,5	2,50	104,9	131,1	56	20	2,9	5,0	1,73	61

Tableau XXI : Synthèse du poly(parabromométhylstyrène).

des déplacements chimiques pratiquement identiques (4,40 pm, figure 16 (b)).

D'après le spectre IR (figure 17(b)), nous observons l'apparition de trois bandes à 1200, 1225 et 1090 cm^{-1} caractéristiques de la liaison C-Br. Nous retrouvons par comparaison avec le spectre du poly(parachlorométhylstyrène) sur la figure 17(a), les bandes caractéristiques de C-Cl à 1110 et 1260 cm^{-1} . Ces résultats montrent que la substitution par le brome n'est pas complète. L'analyse élémentaire a aussi confirmé ce phénomène et permis de calculer les taux de substitution indiqués dans la dernière colonne du tableau XXI.

Les masses molaires exprimées en équivalents polystyrène ont été déterminées par GPC sur colonnes styragel ou μ -styragel. Les résultats sont rapportés dans le tableau XXI. L'échantillon n°1 n'a pu être étudié par GPC par suite de sa réticulation. A conditions opératoires identiques nous notons que le taux de substitution reste sensiblement identique, par contre l'indice de polymolécularité présente des variations inexplicables.

IV-4-3. Préparation et caractérisation du poly(paraiodométhylstyrène)

Pour le poly(paraiodométhylstyrène) nous disposons comme indiqué sur la figure 9 (page 64) de plusieurs voies d'accès. En effet, le monomère peut être obtenu à partir du parachlorométhylstyrène ou du parabromométhylstyrène. Le paraiodométhylstyrène présente une très grande instabilité et par suite une grande difficulté pour être polymérisé.

Par conséquent, la synthèse de la résine iodée ne peut être effectuée qu'à partir soit du poly(parachlorométhylstyrène), soit du poly(parabromométhylstyrène).

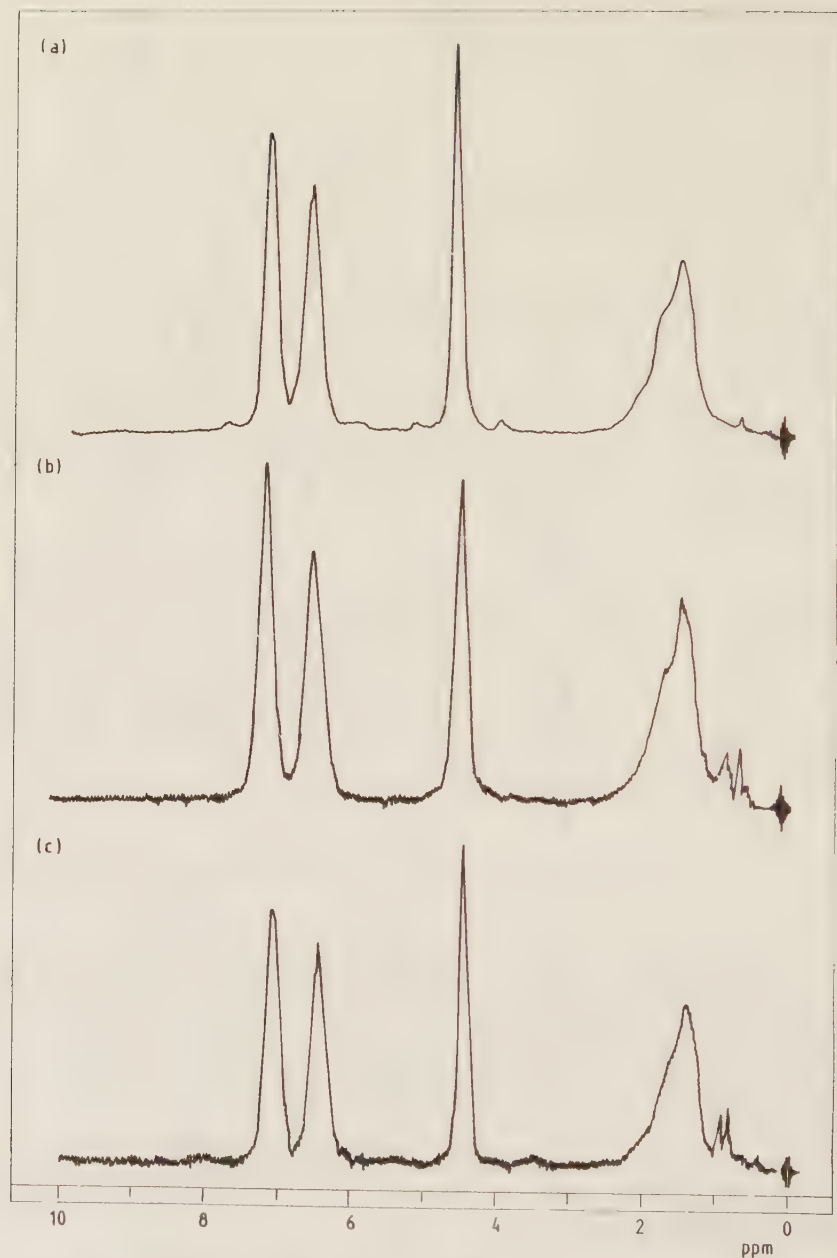


Figure 16: Spectres RMN ^1H à 90 MHz :

(a) du poly(parachlorométhylstyrène)

(b) du poly(parabromométhylstyrène)

(c) du poly(paraiodométhylstyrène)

(solvant: CDCl_3 , T: 60°C , réf: TMS)

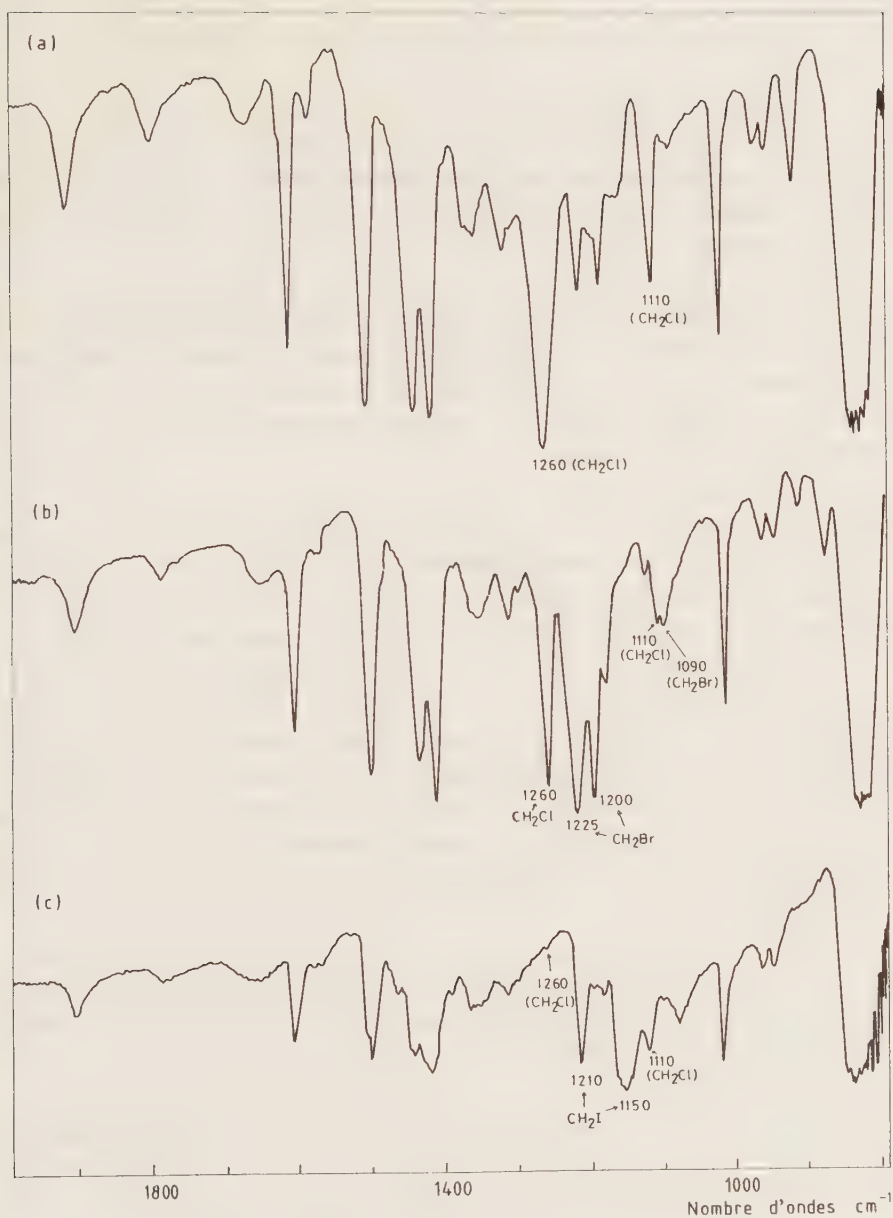


Figure 17: Spectres IR :

- (a) du poly(parachlorométhylstyrène)
- (b) du poly(parabromométhylstyrène)
- (c) du poly(paraiodométhylstyrène)

En fonction des difficultés indiquées ci-dessus (cf. IV-4-2) concernant la synthèse du poly(parabromométhylstyrène) pur, nous avons choisi de préparer le poly(paraiodométhylstyrène) par substitution du poly(parachlorométhylstyrène).

Comme dans le cas précédent du dérivé bromométhylé, nous avons effectué les essais avec des mélanges acétone-dioxanne qui ont conduit aux mêmes conclusions : utilisation de l'acétone pure et d'un milieu dilué. Cette réaction a donc été réalisée à l'aide de l'iodure de sodium en solution dans l'acétone.

Les produits obtenus ont été caractérisés par RMN¹H et IR. Comme dans le cas du poly(parabromométhylstyrène) la résonnance magnétique nucléaire du proton ne permet pas de distinguer entre CH₂I et CH₂Cl car les deux groupements donnent un signal à 4,42 ppm (figure 16(c)).

Dans le spectre IR (figure 17(c)), nous observons l'apparition des bandes à 1150 et à 1210 cm⁻¹ caractéristiques de la liaison C-I. Toutefois la persistance même très faible des bandes caractéristiques de C-Cl à 1110 et à 1260 cm⁻¹ indique que la substitution n'est pas complète. L'analyse élémentaire a aussi confirmé ce phénomène et permis de calculer les taux de substitution indiqués dans la dernière colonne du tableau XXII.

Les masses molaires exprimées en équivalents polystyrène ont été déterminées par GPC sur colonnes styragel ou μ -styragel. Les résultats sont rapportés dans le tableau XXII.

Le poly(paraiodométhylstyrène) présente une certaine instabilité qui se traduit par une diminution de la masse molaire. Sa conservation doit être réalisée sous azote au congélateur.

	(p-CMS)				NaI mole $\times 10^3$	Acétone ml	(Na I) mole . l ⁻¹	T (°C)	t (h)	(p-IMS)		taux de substitution (%)	
	³ mole $\times 10$	$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	$\overline{Mp} \times 10^{-3}$	l						$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	$\overline{Mp} \times 10^{-3}$		l
1	6,56	76,8	164,2	2,14	13,10	13,1	1,00	56	8	91,5	232	97	
2	6,56	87,7	175,5	2,00	13,10	13,1	1,00	56	6	74,5	162,9	71	
3	13,10	80,3	162,4	2,02	26,20	26,2	1,00	56	6	88,8	219,3	71	
4	23,0	2,6	6,5	2,49	46,0	57,5	0,80	56	15	1,6	4,7	97	
5	23,0	8,4	21,1	2,52	46,0	57,5	0,80	56	15	11,6	26,7	97	

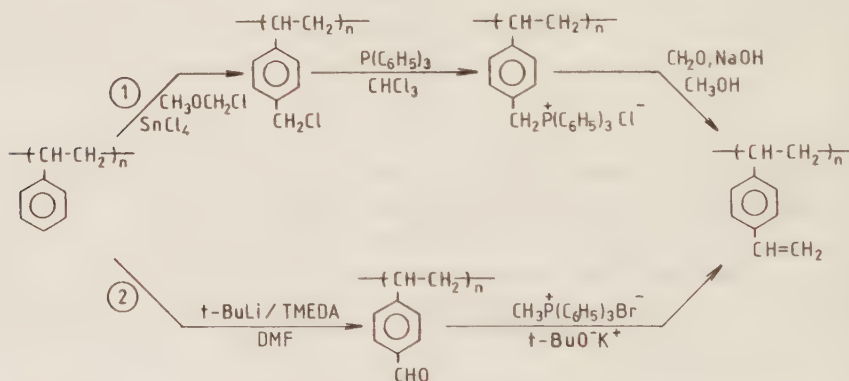
Tableau XXII : Synthèse du poly(paraiodométhylstyrène).

IV-5. SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLY(PARAVINYLSYRENE)

IV-5-1. Méthodes de synthèse

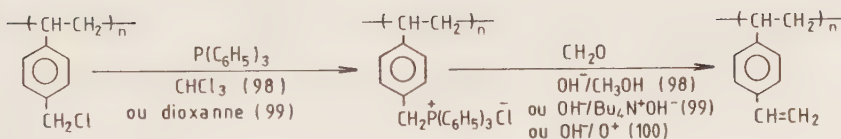
La synthèse du poly(paravinylstyrène) par polymérisation (97) du divinylbenzène est difficile à maîtriser si on ne veut faire intervenir qu'une seule double liaison. En effet, le taux de réticulation est très important.

Un certain nombre de méthodes utilisant comme produit de départ le polystyrène ont été proposées. Elles sont schématisées comme suit :



Comme nous disposons du poly(parachlorométhylstyrène) totalement substitué et que la voie (2) donne des rendements faibles (98), nous avons choisi la méthode de phosphination par $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ suivie d'une réaction de Wittig. Pour cette voie des variantes quant aux solvants utilisés ont été publiées.

Ces possibilités sont :



Nous avons opté pour la méthode de FARRALL et coll. (98) qui utilise le chloroforme dans la première réaction et la soude et le méthanol dans la deuxième.

IV-5-2. Préparation et caractérisation du poly(chlorure de vinylbenzyltriphenylphosphonium)

Les résultats relatifs à la préparation du poly(chlorure de vinylbenzyltriphenylphosphonium) en fonction des conditions opératoires sont donnés dans le tableau XXIII.

N°	P(p-CMS) mole x 10 ⁻²	P(C ₆ H ₅) ₃ mole x 10 ⁻²	CHCl ₃ ml	T (°C)	t (jours)
1	1,97	2,96	120	62	4
2	4,92	9,84	300	67	4
3	2,36	4,72	180	67	5
4	3,94	11,82	397	70	5

Tableau XXIII : Préparation du poly(chlorure de vinylbenzyltriphenylphosphonium).

Le produit obtenu a été caractérisé par RMN¹H et IR. Deux spectres caractéristiques sont présentés sur les figures 18(b) et 19(b). Le spectre RMN (figure 18(b)) montre que la disparition du 4,60 ppm (CH₂Cl) est presque totale. Ceci est aussi confirmé par spectrométrie infrarouge (figure 19(b)) où la bande caractéristique du groupement CH₂Cl à 1260 cm⁻¹ a presque totalement disparu.

IV-5-3. Préparation et caractérisation du poly(paravinylistyrène)

Le produit précédent mis en présence de formaldéhyde de soude et de méthanol conduit au poly(paravinylistyrène). Les résultats ainsi que les conditions opératoires sont rapportés dans le tableau XXIV. Le taux de substitution a été calculé à partir de l'analyse élémentaire.

Les échantillons de poly(vinylistyrène) sont caractérisés par RMN¹H et IR. Deux spectres représentatifs sont donnés sur les figures 18(c) et 19(c).

Nous observons l'apparition des signaux caractéristiques du CH=CH₂ entre 5 à 7,5 ppm. La persistance du signal à 4,5 ppm caractéristique du groupement CH₂Cl indique que la substitution n'est pas complète. Le spectre IR (figure 19(c)) avec des bandes à 900, 985 et 1625 cm⁻¹ confirme la présence de la double liaison. L'analyse élémentaire a aussi confirmé ce phénomène et permis de calculer les taux de substitution indiqués dans la dernière colonne du tableau XXV.

Les masses molaires exprimées en équivalents polystyrène déterminées par GPC sont rapportés dans le tableau XXV.



Figure 18: Spectres RMN ^1H à 100 MHz :

(a) du poly(parachlorométhylstyrène)

(b) du poly(chlorure de vinylbenzyltriphenylphosphonium)

(c) du poly(paravinylystyrène)

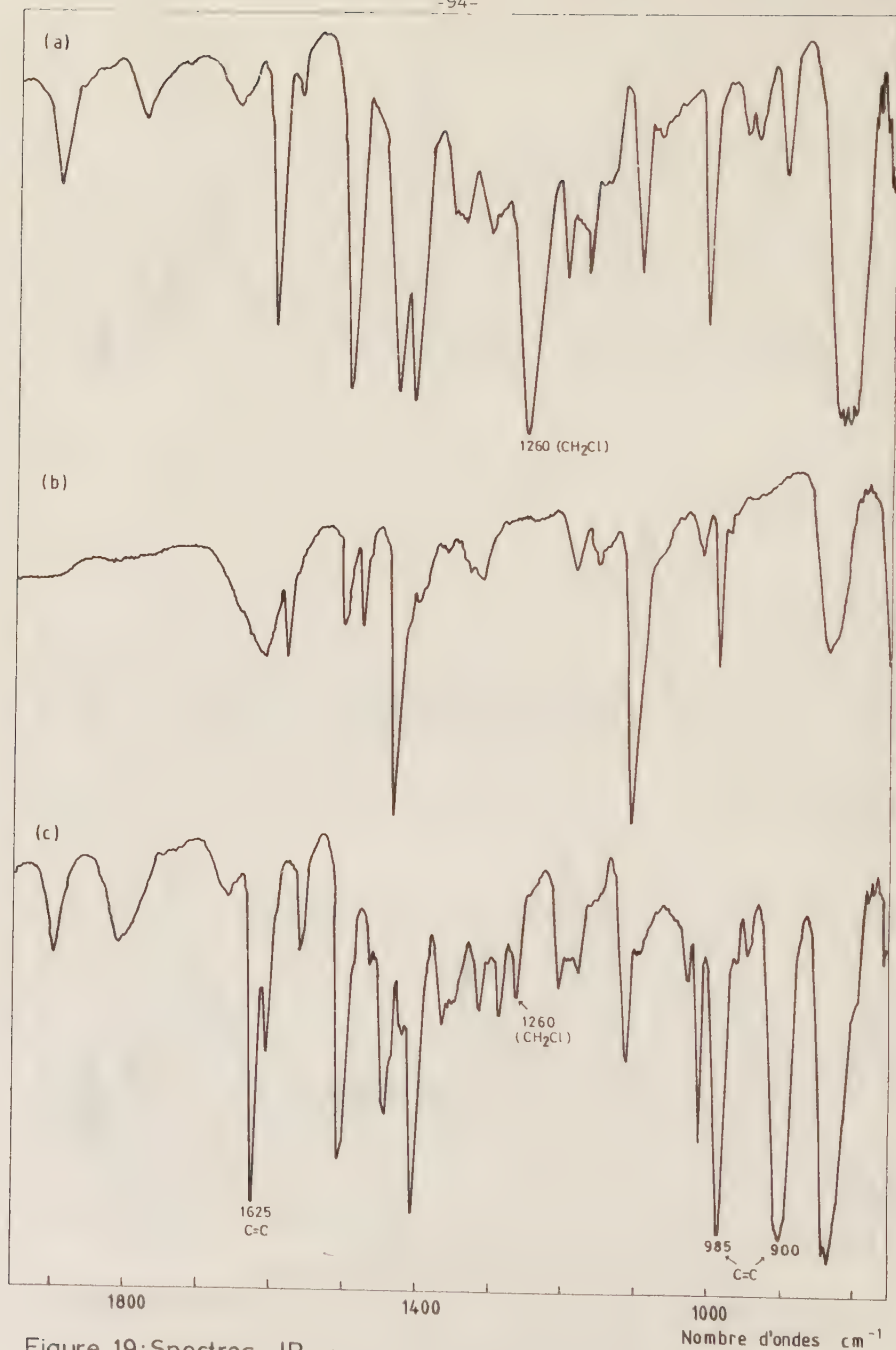


Figure 19: Spectres IR :

- (a) du poly(parachlorométhylstyrène)
- (b) du poly(chlorure de vinylbenzyltriphénylphosphonium)
- (c) du poly(paravinylstyrène)

N°	$\text{PSCH}_2\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$ mole $\times 10^2$	CH_2O ml	CH_3OH ml	$\text{NaOH } 6\text{M}$ ml	T	t(h)
1	1,69	131,8	181,2	6,6	amb	15
2	4,58	358	492	17,9	amb	13
3	1,93	150,6	207,1	7,5	amb	15
4	3,50	273,4	375,8	13,7	amb	15

Tableau XXIV : Préparation du poly(paravinylstyrène), P(p-VS).

N°	P(p-CMS)			P(p-VS)			taux de substitu- tion (%)
	$\overline{\text{Mn}} \times 10^{-3}$	$\overline{\text{Mp}} \times 10^{-3}$	I	$\overline{\text{Mn}} \times 10^{-3}$	$\overline{\text{Mp}} \times 10^{-3}$	I	
1	2,6	6,5	24,9	4,3	7,3	1,70	93
2	8,9	19,5	2,18	11,0	26,3	2,40	92
3	4,7	11,5	2,45	9,2	21,3	2,33	93
4	11,7	26,7	2,28				92

Tableau XXV : Masses molaires et indices de polymolécularité du poly(parachlorométhylstyrène) de départ et du poly(paravinylstyrène) obtenu.

IV-6. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU POLY(PARABROMOSTYRÈNE)

Comme nous avons utilisé la polymérisation radicalaire pour les résines précédentes, nous avons aussi utilisé cette méthode pour le parabromostyrène afin de pouvoir éventuellement effectuer des comparaisons sur des produits obtenus dans les mêmes conditions.

La polymérisation a été effectuée en solution dans le chlorobenzène. L'AIBN donne en tant qu'amorceur des résultats meilleurs que le peroxyde de benzoyle comme le montrent les données du tableau XXVI.

Les polymères ont été caractérisés par RMN¹H et IR. Deux spectres sont présentés sur les figures 20 et 21.

Les masses molaires exprimées en équivalents polystyrène déterminées par GPC sont aussi rapportées dans le tableau XXVI.

N°	p-BS mole x 10 ³	Amorceur mole x 10 ⁵	[M] [A]	Solvant	T (°C)	t(h)	R ^{dt} (%)	$\overline{Mn} \times 10^{-3}$	$\overline{Mp} \times 10^{-3}$	I
1	54,7	20,00*	274	C ₆ H ₅ Cl	70	72	92	47,8	94,4	1,97
2	10,9	0,625**	1744	C ₆ H ₅ Cl	65	144	68	121,8	236,1	1,94
3	109,3	6,25**	1744	C ₆ H ₅ Cl	65	144	58	202,5	465,2	2,30

* AIBN

** peroxyde de benzoyle

Tableau XXVI : Polymérisation radicalaire en solution du parabromostyrène.

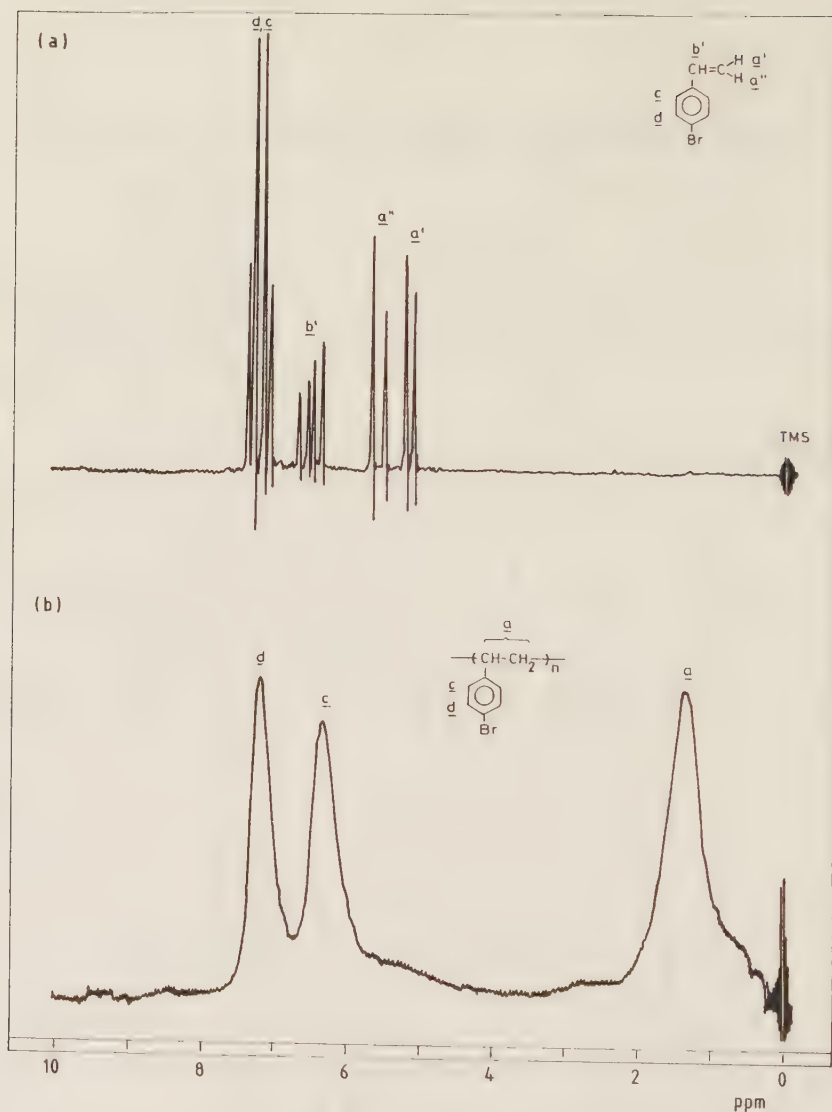


Figure 20: Spectres RMN ^1H à 90 MHz :
 (a) du parabromostyrène
 (b) du poly(parabromostyrène)

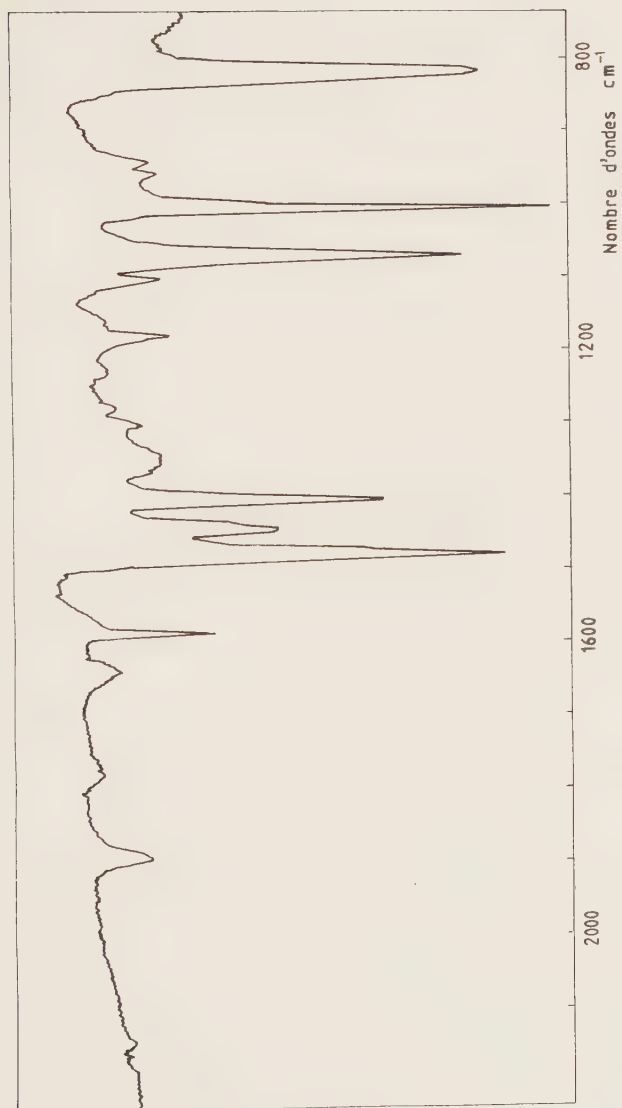
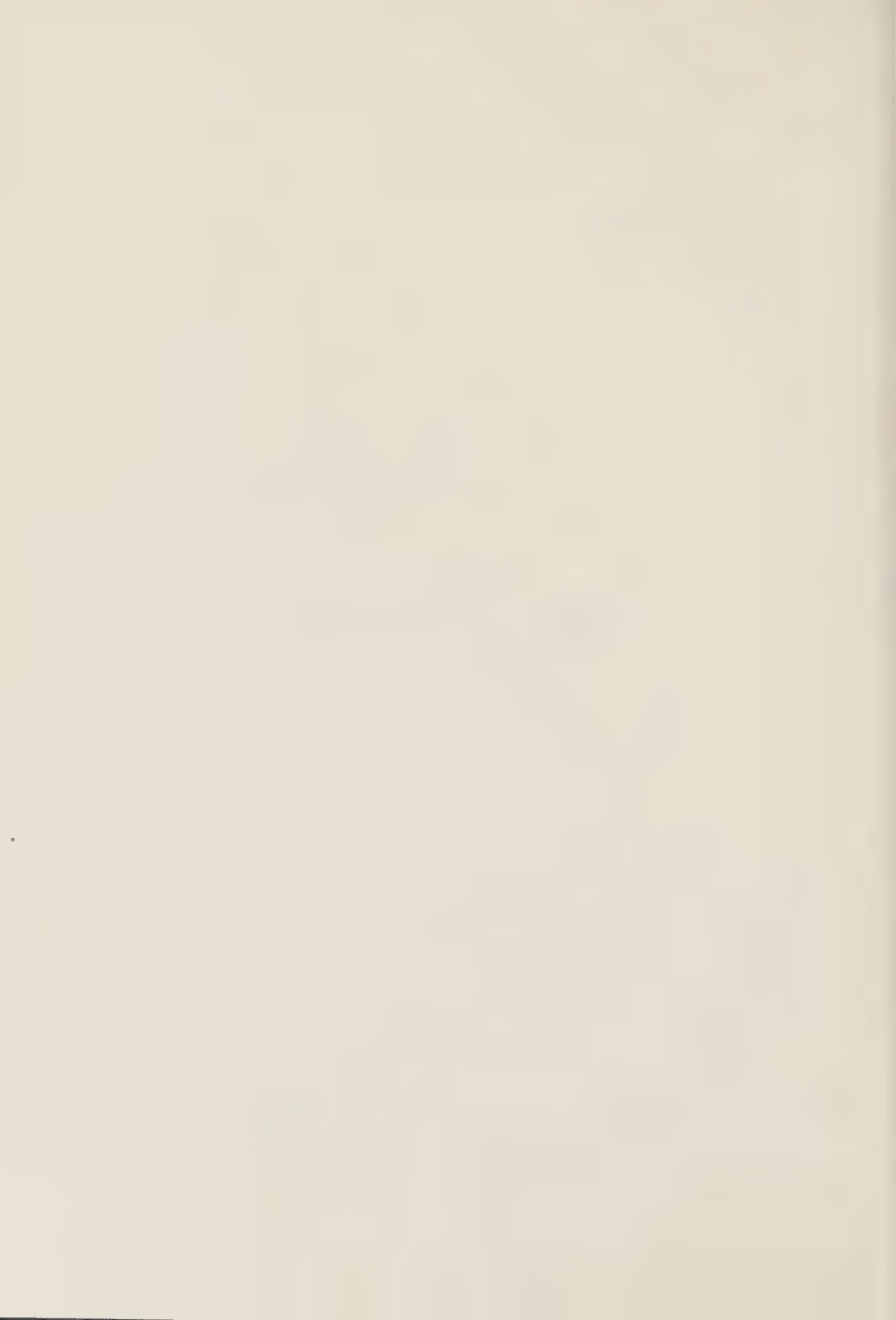


Figure 21: Spectre IR du poly(parabromostyrène)

CHAPITRE V

ETUDE MICROLITHOGRAPHIQUE



V-1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, nous avons synthétisé des résines négatives de poly(parachlorométhylstyrène), de poly(parabromométhylstyrène), de poly(paraiodométhylstyrène), de poly(paravinylstyrène) et de poly(parabromostyrène).

Nous avons ainsi préparé une série d'échantillons de masse molaire variable que nous avons caractérisés au point de vue microlithographique sous irradiation électronique.

Celle-ci a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B) JEOL JSM 35 qui permet d'irradier des surfaces données à différentes doses. Il est aussi équipé d'un dispositif de programmation de l'effacement du faisceau électronique permettant de réaliser des mires de résolution. La tension d'accélération est de 20 keV.

Après irradiation et développement dans le solvant de révélation, les épaisseurs restantes dans les zones insolées sont mesurées à l'aide d'un stylet du type alphastep.

V-2. POLY(PARACHLOROMETHYLSTYRENE) (P(p-CMS))

Les résultats obtenus et les conditions opératoires sont rapportés dans le tableau XXVII (polymères n° 1 à 7). Le solvant d'enduction est le chlorobenzène. La concentration de la solution utilisée est indiquée dans ce tableau avec l'épaisseur de film formé sur la plaque de silicium.

N°	Polymère	$\overline{M}_p \times 10^3$	I	Tv (°C)	T et t de recuit	e _o (Å)	Solvant d'enduction de révélation		0,5 6 Dg x 10 ⁻² C.cm	γ	Résistance à la gravure plasma ° Å/mm
1	P(p-CMS)	6,5	2,49		110°C (15 mn)	3800	chlorobenzène (20%)	acétate d'a- myle (30s) propanol-2 (1 mn)	30	1,70	O ₂ : 1500 CHF ₃ : 0
2	P(p-CMS)	13,7	2,38	66	95°C (20 mn)	3000	Chlorobenzène (15%)	acétate d'a- myle (30s) propanol-2 (1 mn)	30	1,04	O ₂ 1500 CHF ₃ : 0
3	P(p-CMS)	19,2	2,71		95°C (30 mn)	3800	Chlorobenzène (15%)	acétate d'a- myle (30s) propanol-2 (1 mn)	25	1,57	
4	P(p-CMS)	24,2	3,65		80°C (30 mn)	3700	Chlorobenzène (15%)	acétate d'a- myle (30s) propanol-2 (1 mn)	20	1,40	
5	P(p-CMS)	69,6	1,66		120°C (30 mn)	2000	Chlorobenzène (6%)	acétate d'a- myle (1mn) propanol-2 (30s)	1,70	1,11	
6	P(p-CMS)	84,3	1,87		120°C (30 mn)	2200	Chlorobenzène (8%)	acétate d'a- myle (1 mn) propanol-2 (30s)	2,75	1,16	
7	P(p-CMS)	162,4	2,02		105°C (10 mn)	1900	Chlorobenzène (10%)	acétate d'a- myle (1 mn) propanol-2 (30s)	1,80	1,14	
8	P(p-BMS)	25,6	2,26	67	80°C (10 mn)	3800	Chlorobenzène (14%)	acétate d'a- myle (30s) propanol-2 (30s)	40	1,48	

9	P(p-IMS)	219,3	2,47		105°C (10 mn)	2550	Chlorobenzène (10%)	Chlorobenzène (30s) propanol-2 (30s)	5	0,80	
10	P(p-VS)	26,3	2,40			5600	Chlorobenzène (14%)	Chlorobenzène (15s) propanol-2 (15s)	12	2,48	
11	P(p-BS)	94,4	1,97	70,4	110°C (15 mn)	3500	Chlorobenzène (15%)	Chlorobenzène (30s) propanol-2 (1mn)	9	1,60	
12	P(p-BS)	236,1	1,94		110°C (15 mn)	3600	Chlorobenzène (10%)	Chlorobenzène (30s) propanol-2 (1mn)	3,7	1,25	
13	P(p-BS)	465,2	2,30		110°C (30 mn)	2650	Chlorobenzène (7,5%)	Chlorobenzène (30s) propanol-2 (1mn)	2	1,10	

P(p-CMS) = poly(parachlorométhylstyrène)

P(p-BMS) = poly(parabromométhylstyrène)

P(p-IMS) = poly(paraiodométhylstyrène)

P(p-VS) = poly(paravinylstyrène)

P(p-BS) = poly(parabromostyrène)

Tableau XXVII : Caractéristiques lithographiques des poly(parahalogénométhylstyrènes)
du poly(paravinylstyrène) et du poly(parabromostyrène) à 20 keV.

Comme solvants de développement et de rinçage, ont été utilisés l'acétate d'amyle et le propanol-2.

Les courbes de sensibilité du poly(parachlorométhylstyrène) sont données sur la figure 22. Les figures 23 et 24 représentent respectivement la variation de la sensibilité et du contraste en fonction de la masse molaire.

Nous constatons que la sensibilité augmente avec un accroissement de la masse jusqu'à une valeur constante pour une masse molaire supérieure à 100.000. Par contre, le contraste diminue jusqu'à la valeur de 1,14.

Sur les photographies au M.E.B. (figures 25 à 28) une légère diminution de la largeur des traits ainsi que l'apparition de traînées de polymère entre les traits sont observées lorsque la masse molaire augmente (par exemple pour $\overline{M_p} = 162\ 400$ sur les figures 25 et 26). La largeur de traits obtenue est de 0,20 à 0,50 μm (figure 25).

Ce dernier résultat s'explique par le fait que pour un polymère de masse élevée, la densité de réticulation est moindre, comparée à un polymère de faible masse (par exemple pour $\overline{M_p} = 24200$ sur les figures 27 et 28) ; ceci entraîne en conséquence un gonflement plus important. La largeur des traits obtenue est de 0,40 μm (figure 27) et 0,30 μm (figure 28).

Nous notons enfin que le comportement de ces résines par rapport à la gravure plasma est sensiblement analogue à celui d'une résine HPR 204 (novolaque) qui est souvent prise industriellement comme référence. Celle-ci présente en effet une vitesse d'attaque par le plasmaoxygène de 1800 $\text{\AA}/\text{mn}$. Cette vitesse d'attaque par un plasma O_2 et la résistance totale au plasma fluor font de ce poly(parachlorométhylstyrène) réticulé une bonne résine protectrice pour la gravure du substrat.

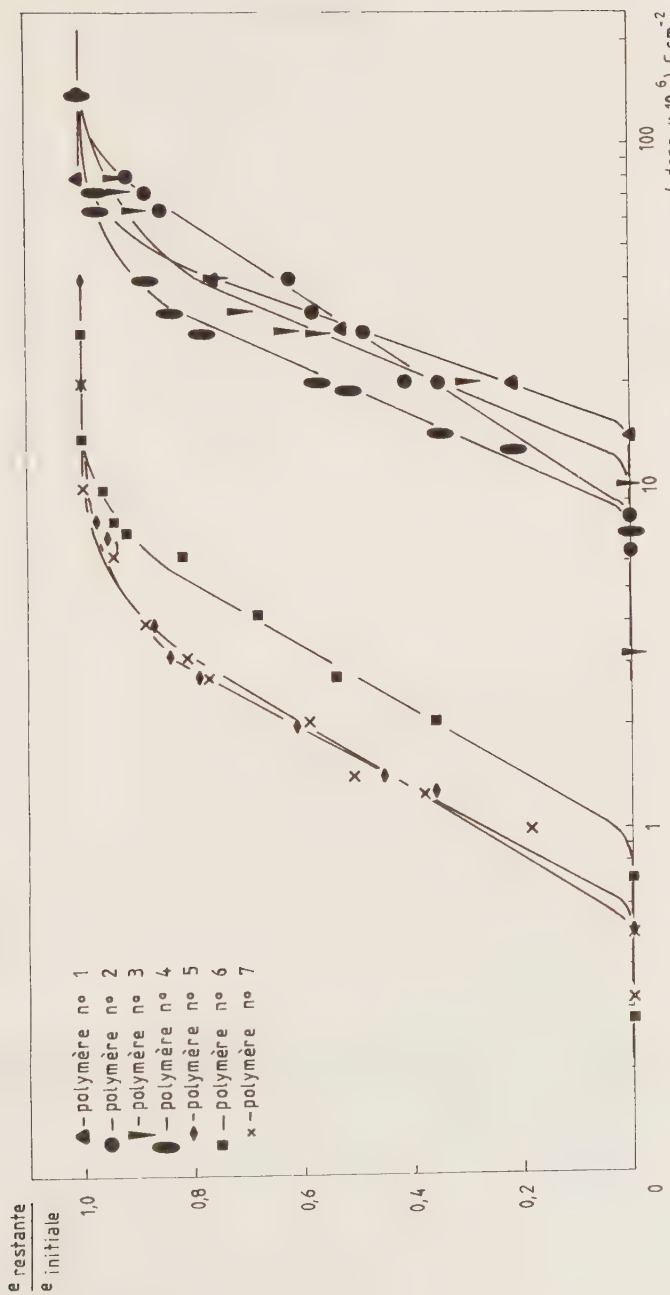


Figure 22: Courbes de sensibilité des poly(parachlorométhylstyrenes) irradiés par un faisceau d'électrons de 20 keV

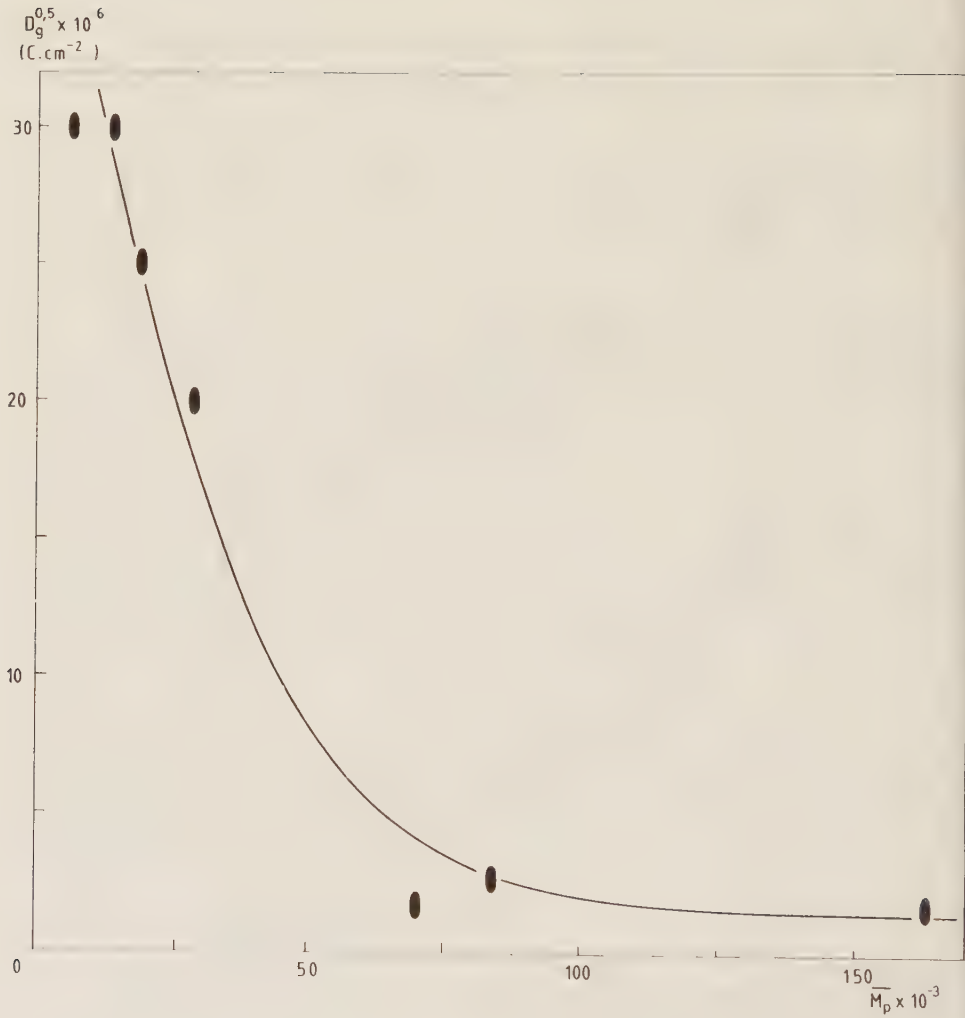


Figure 23: Variation de la sensibilité des poly(parachlorométhylstyrenes) en fonction de la masse molaire

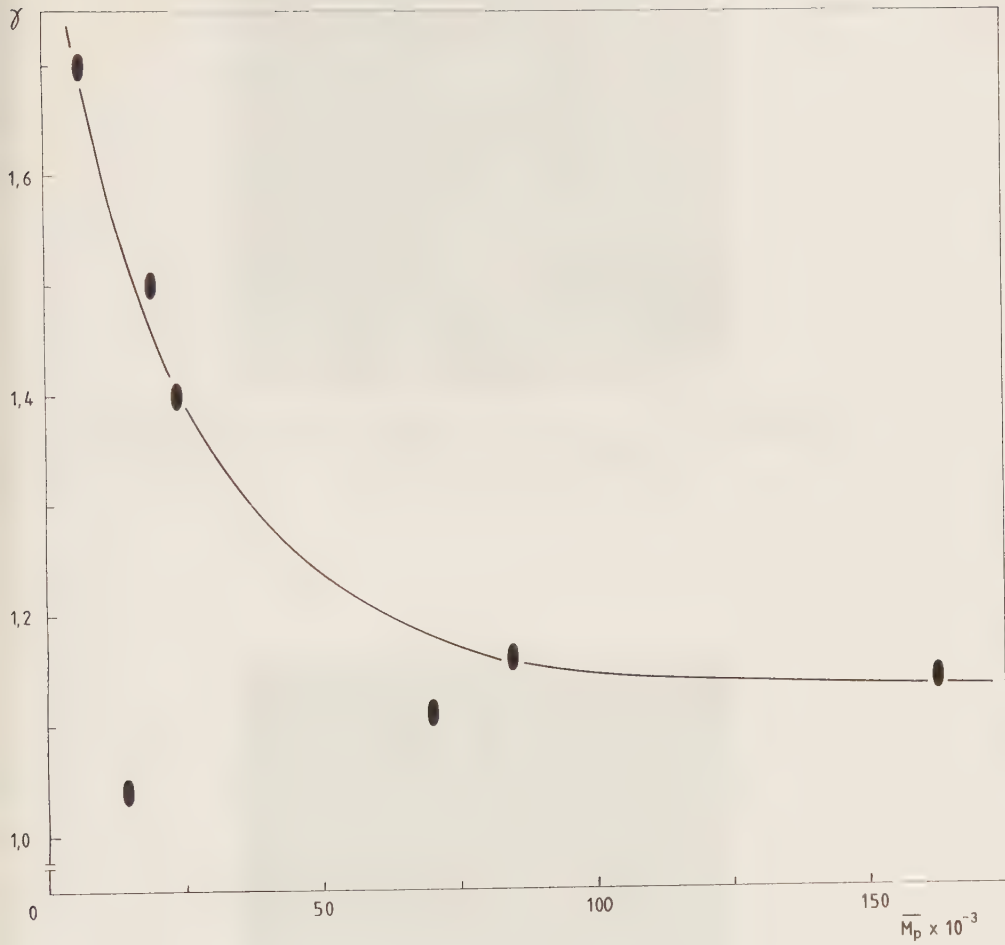


Figure 24: Variation du contraste des poly(parachlorométhylstyrenes) en fonction de la masse molaire

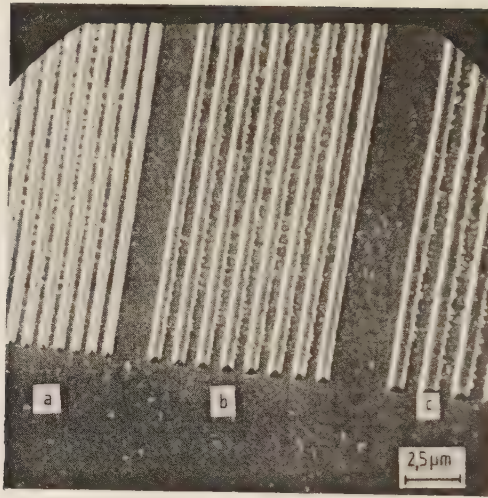


Figure 25 : Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°7 du poly(parachlorométhylstyrène) $E=20$ keV, $D_g=2,8 \times 10^6$ C. largeur des traits de $0,2 \mu\text{m}$ (a), $0,3 \mu\text{m}$ (b) et $0,5 \mu\text{m}$ (c)

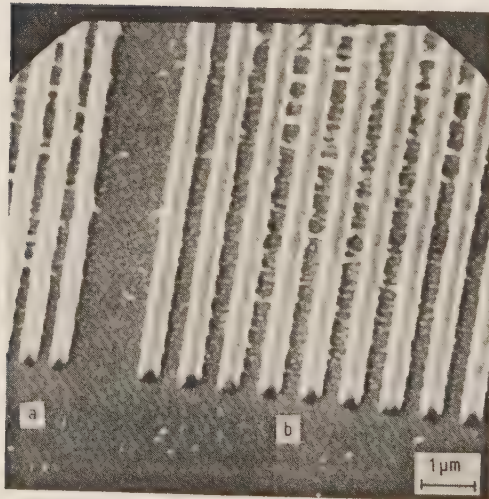


Figure 26 : Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°7 du poly(parachlorométhylstyrène). $E=20$ keV, $D_g=2,3 \times 10^6$ C. cm^{-2} , largeur des traits de $0,2 \mu\text{m}$ (a) et $0,3 \mu\text{m}$ (b).

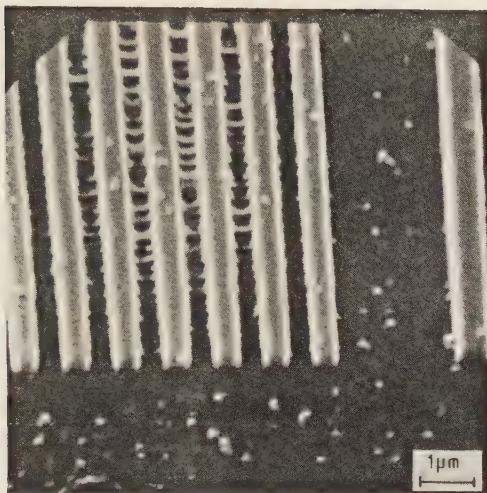


Figure 27 : Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°4 du poly(parachlorométhylstyrène)
 $E=20$ keV, $Dg=40 \times 10^6$ C. cm^{-2} , largeur des traits de $0,40 \mu\text{m}$.

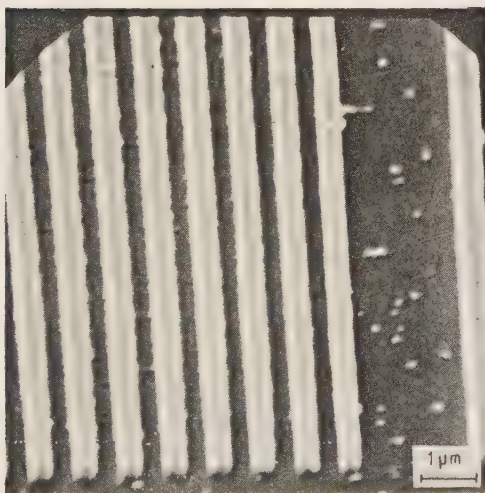


Figure 28 : Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°4 du poly(parachlorométhylstyrène)
 $E=20$ keV, $Dg=32 \times 10^6$ C. cm^{-2} , largeur des traits de $0,30 \mu\text{m}$.

V-3. POLY(PARABROMOMETHYLSTYRENE) (P(p-BMS))

La solution de résine est préparée dans du chlorobenzène à 14% et déposée sur une plaquette de silicium. L'épaisseur e_0 obtenue est de 3800 Å. Le tout est ensuite recuit à 80°C pendant 10 minutes. Les solvants de développement et de rinçage sont aussi dans ce cas l'acétate d'amylo et le propanol-2.

Les résultats indiqués dans le tableau XXVII (p 104) (polymère n°8) font apparaître pour $\bar{M}_p = 25600$ et $l = 2,26$ une sensibilité de $40 \cdot 10^{-6}$ C. cm⁻² sous 20 keV et un contraste de 1,48. La courbe de sensibilité de cette résine est donnée sur la figure 29.

La substitution du chlore par le brome provoque contre toute attente une diminution de la sensibilité du poly(parahalogénométhylstyrène). Ceci est en contradiction avec la diminution de la stabilité de la liaison C-Br comparée à celle de la liaison C-Cl. A notre avis ce résultat ne s'explique qu'en admettant que les conditions du développement après irradiation ne sont pas les plus favorables et qu'elles demandent donc à être optimisées.

V-4. POLY(PARAIODOMETHYLSTYRENE) (P(p-IMS))

Nous avons effectué cette expérimentation en utilisant le chlorobenzène comme solvant (10%) et réalisé une épaisseur de film de 2500 Å. L'ensemble est recuit à 105°C pendant 10 minutes. L'acétate d'amylo ne permettant pas le développement, le solvant utilisé est le chlorobenzène.

La courbe de sensibilité du poly(paraiodométhylstyrène) est donnée sur la figure 30. Les résultats sont donnés dans le tableau XXVII (page 105) (polymère n°9). Pour $\bar{M}_p = 219.300$ et $l = 2,47$ une sensibilité de $5 \cdot 10^{-6}$ C. cm⁻² est déterminée à 20 keV avec un contraste de 0,8.

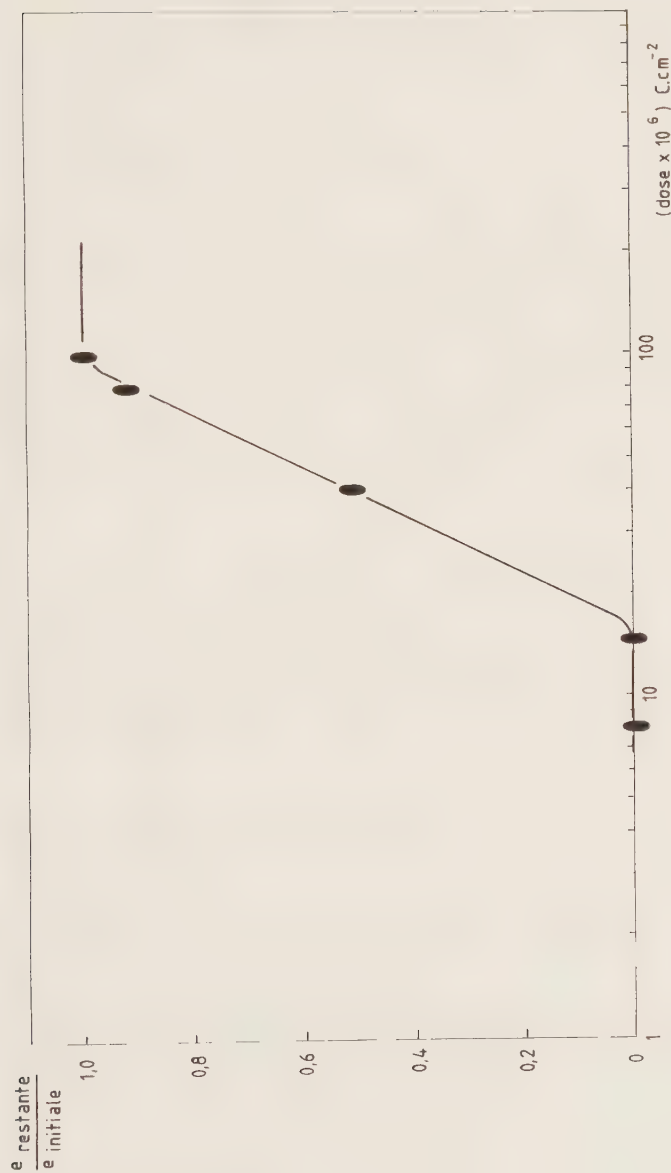


Figure 29 : Courbe de sensibilité du poly(parabromométhylstyrène) irradié par un faisceau d'électrons à 20 keV

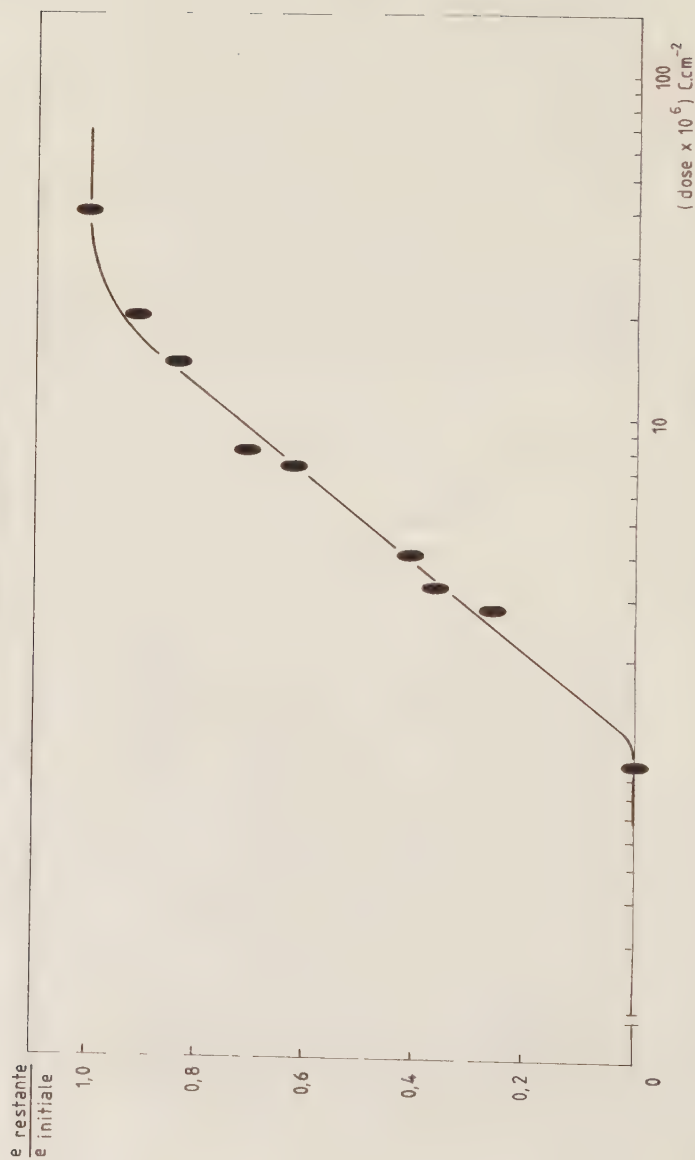


Figure 30 : Courbe de sensibilité du poly(paraiodométhylstyrène) irradié par un faisceau d'électrons à 20 keV

Ici aussi comme nous l'avons observé dans le cas du poly(para-bromométhylstyrène), à degré de polymérisation égal, la sensibilité est inférieure à celle du poly(parachlorométhylstyrène), bien que la liaison C-I soit beaucoup moins stable que la liaison C-Cl.

V-5. POLY(PARAVINYLSYRENE) (P(p-VS))

Comme les montrent les valeurs données dans le tableau XXVII (page 105) (polymère n°10), la présence de la double liaison C=C permet d'augmenter de manière importante la sensibilité et le contraste de ce polymère par rapport au poly(parachlorométhylstyrène). La courbe de sensibilité de ce polymère est donnée sur la figure 31. Nous avons obtenu pour ce composé avec $\overline{M}_p = 26300$ et $l = 2,4$ une sensibilité de $12 \cdot 10^{-6}$ C.cm⁻² et un contraste de 2,48, alors que la sensibilité est de $20 \cdot 10^{-6}$ C.cm⁻² et le contraste de 1,40 pour le dérivé chloré correspondant.

Malheureusement, nous avons observé un décollement des motifs après développement en utilisant l'acétate d'amyle ou le chlorobenzène comme solvant de révélation. D'après ces essais, il s'avère nécessaire d'utiliser soit un promoteur d'adhérence soit un autre solvant de développement. Toutefois, d'ores et déjà, cette résine se révèle très prometteuse.

V-6. POLY(PARABROMOSTYRENE) (P(p-BS))

Les résultats obtenus ainsi que les conditions opératoires sont rapportés dans le tableau XXVII (page 105) (polymère n° 11 à 13). Les courbes de sensibilité sont illustrées sur la figure 32. La sensibilité du poly(parabromostyrène) augmente avec un accroissement de la masse molaire (figure 33), tandis que le contraste diminue (figure 34). Le meilleur contraste ($\gamma = 1,6$) a été obtenu pour $\overline{M}_p = 94400$ avec $l = 1,97$.

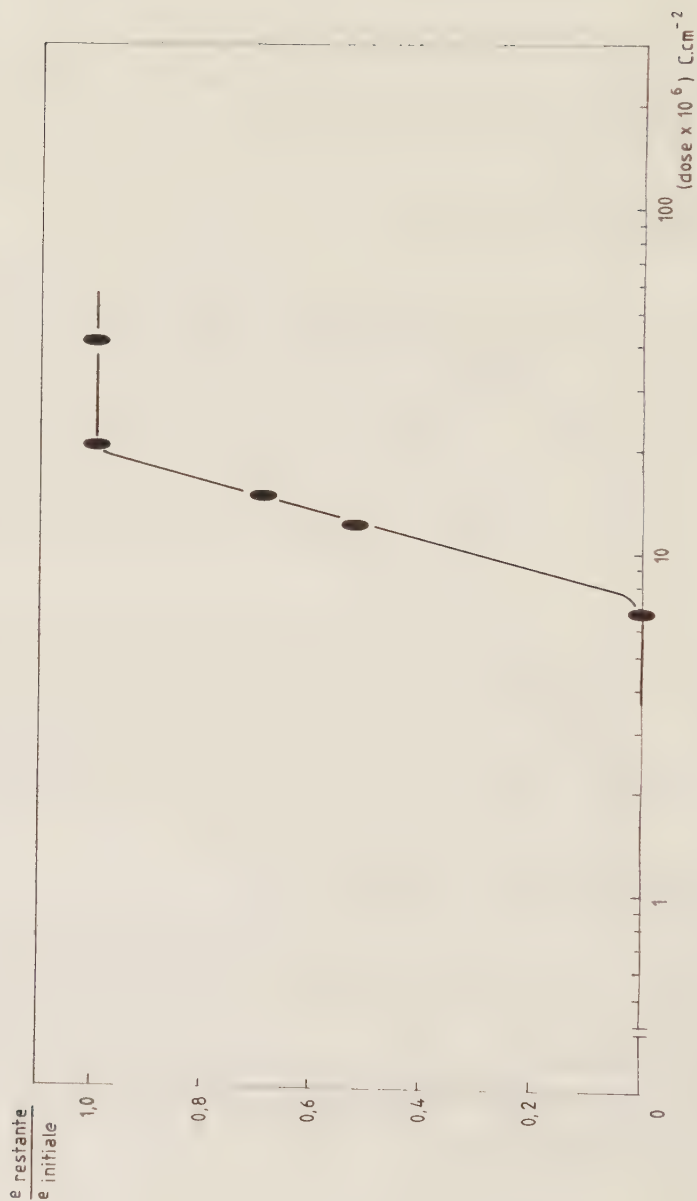


Figure 31: Courbe de sensibilité du poly(paravinylstyrène) irradié par un faisceau d'électrons à 20 keV

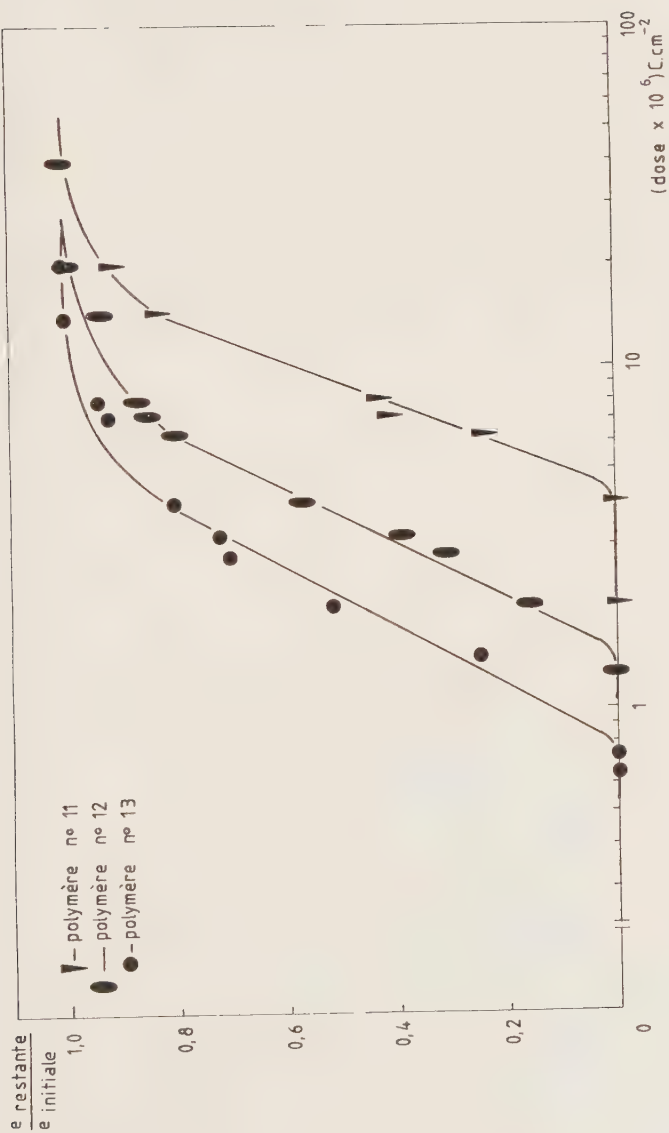


Figure 32: Courbes de sensibilité des poly(parabromostyrènes) irradiés par un faisceau d'électrons à 20 keV

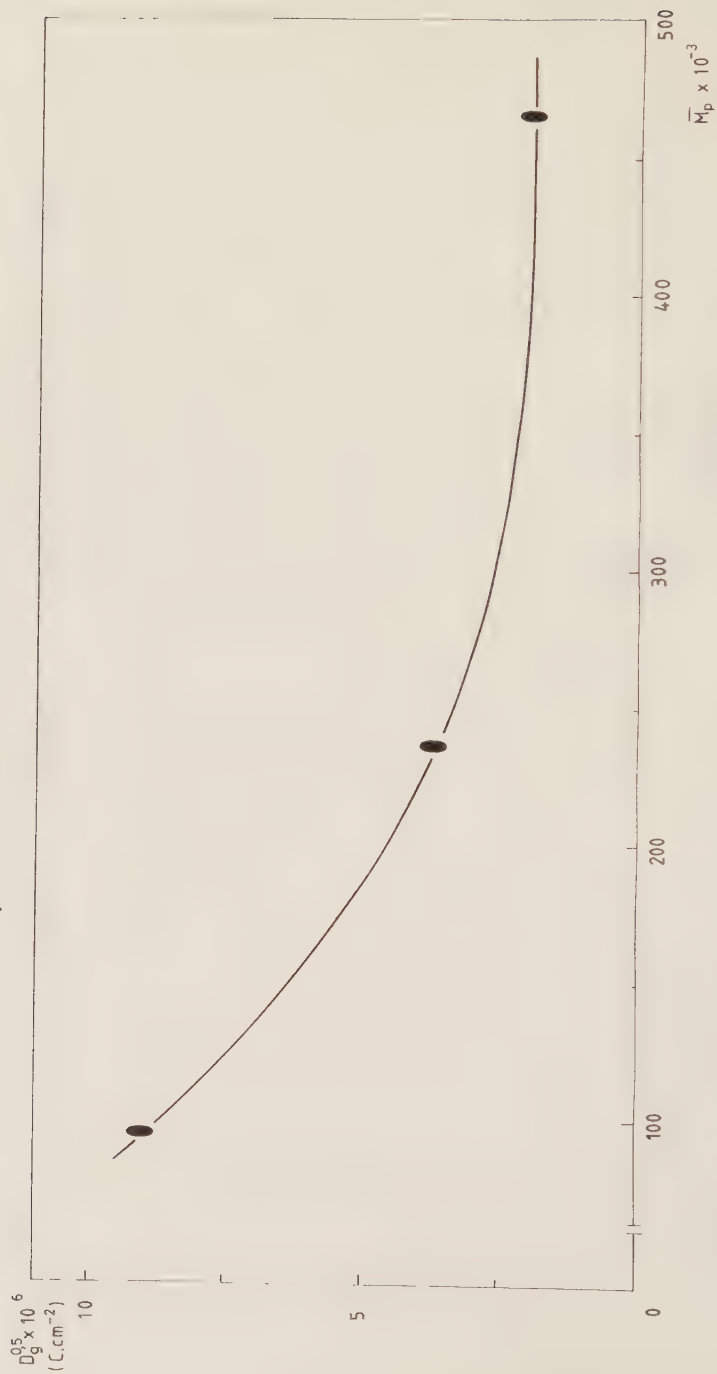


Figure 33: Variation de la sensibilité des poly(parabromostyrènes) en fonction de la masse molaire

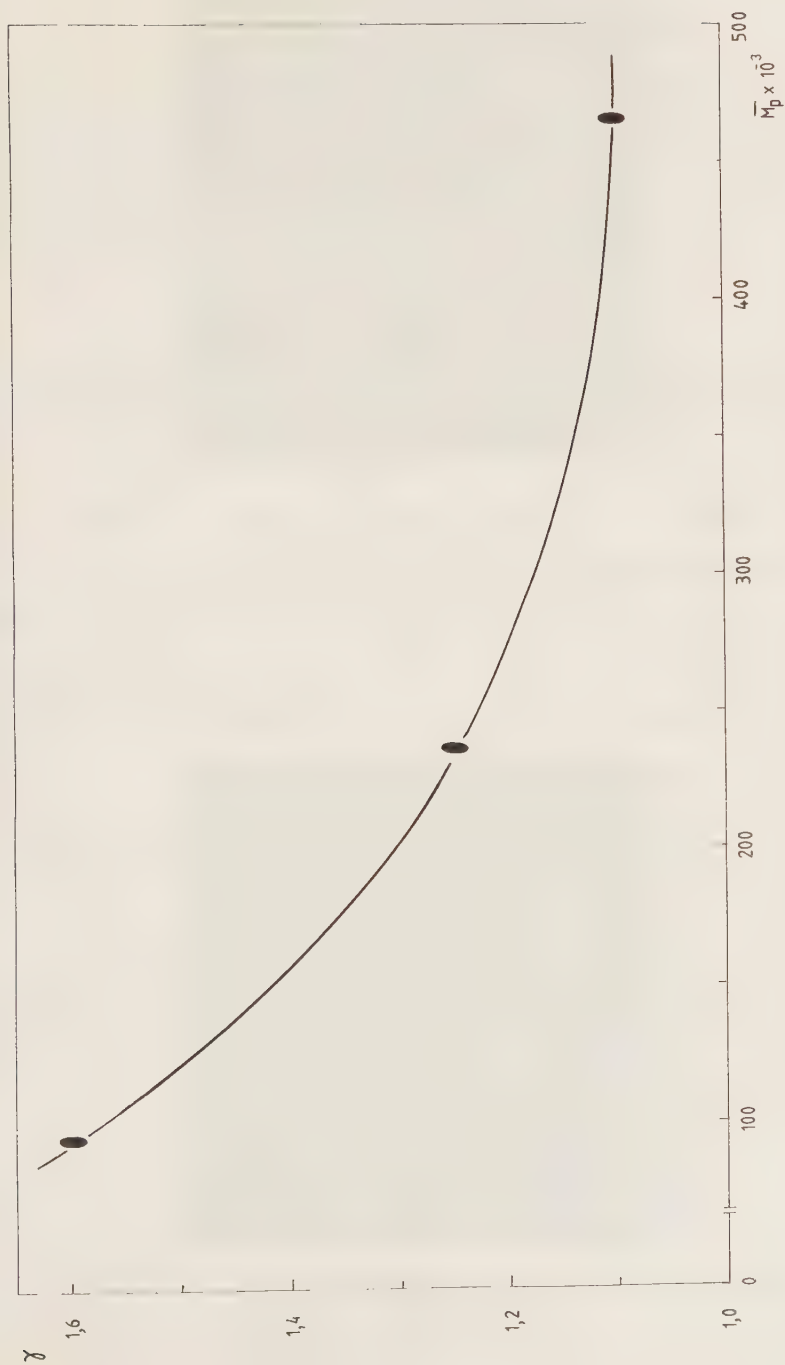


Figure 34: Variation du contraste des poly(parabromostyrènes)
en fonction de la masse molaire

Nous avons reporté aussi deux photographies au M.E.B. après développement (figures 35 et 36). Nous avons observé une bonne résolution. Des traits de $0,25 \mu\text{m}$ ont pu être obtenus. Cependant, le rinçage dans le propanol-2 n'est pas parfait et il reste un peu de matière entre les traits. Nous n'avons pas observé de gonflement sauf pour des réseaux réalisés à des doses élevées $D \geq 8 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ pour $\overline{M_p} = 465200$ et $l = 2,30$.

Les caractéristiques lithographiques du poly(parabromostyrène) sont légèrement supérieures à celles du poly(parachlorostyrène) (56).

V-7. CONCLUSION

D'après les résultats que nous avons obtenus, il apparaît que la résine de poly(parachlorométhylstyrène) pur de masse et d'indice de polymolécularité variable n'améliore pas de façon spectaculaire les résultats observés par un certain nombre d'auteurs (38,42,43,47) pour le polystyrène chlorométhylé (CMS) et le poly(chlorométhylstyrène) (PCMS).

La substitution du chlore par le brome ou l'iode ne paraît pas conduire à des performances meilleures. Par contre, la présence de la double liaison $\text{CH}=\text{CH}_2$ se révèle très prometteuse.

Le poly(parabromostyrène) quant à lui a une sensibilité élevée de $2 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ pour une masse molaire élevée de 465200. Pour une largeur de traits de $0,25 \mu\text{m}$, ces derniers sont beaucoup plus réguliers que ceux obtenus dans le cas de poly(parachlorométhylstyrène) de masse 162 400. Cette résine paraît très intéressante.

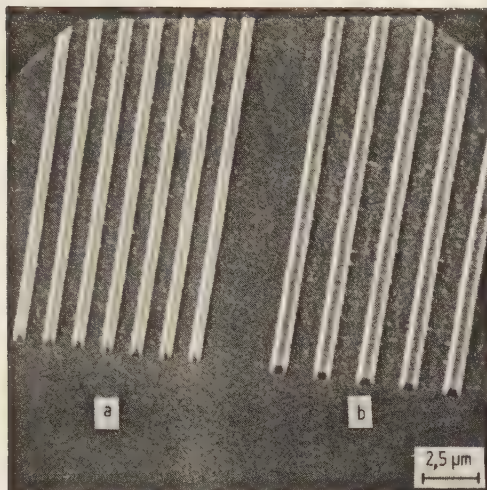


Figure 35 : Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°13 du poly(parabromostyrène)

$E=20$ keV, $Dg=2,8 \times 10^6 \text{ C.cm}^{-2}$, largeur des traits de $0,25 \mu\text{m}$ (a) et de $0,35 \mu\text{m}$ (b)

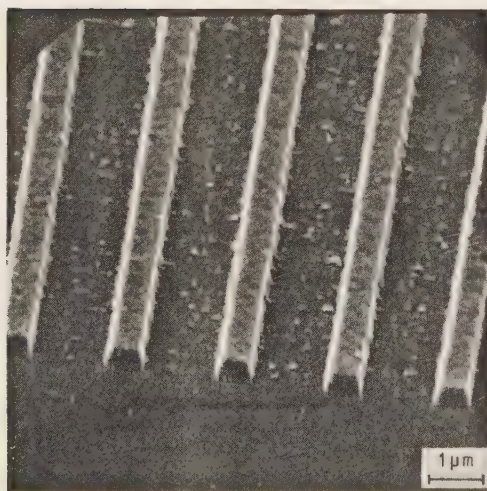


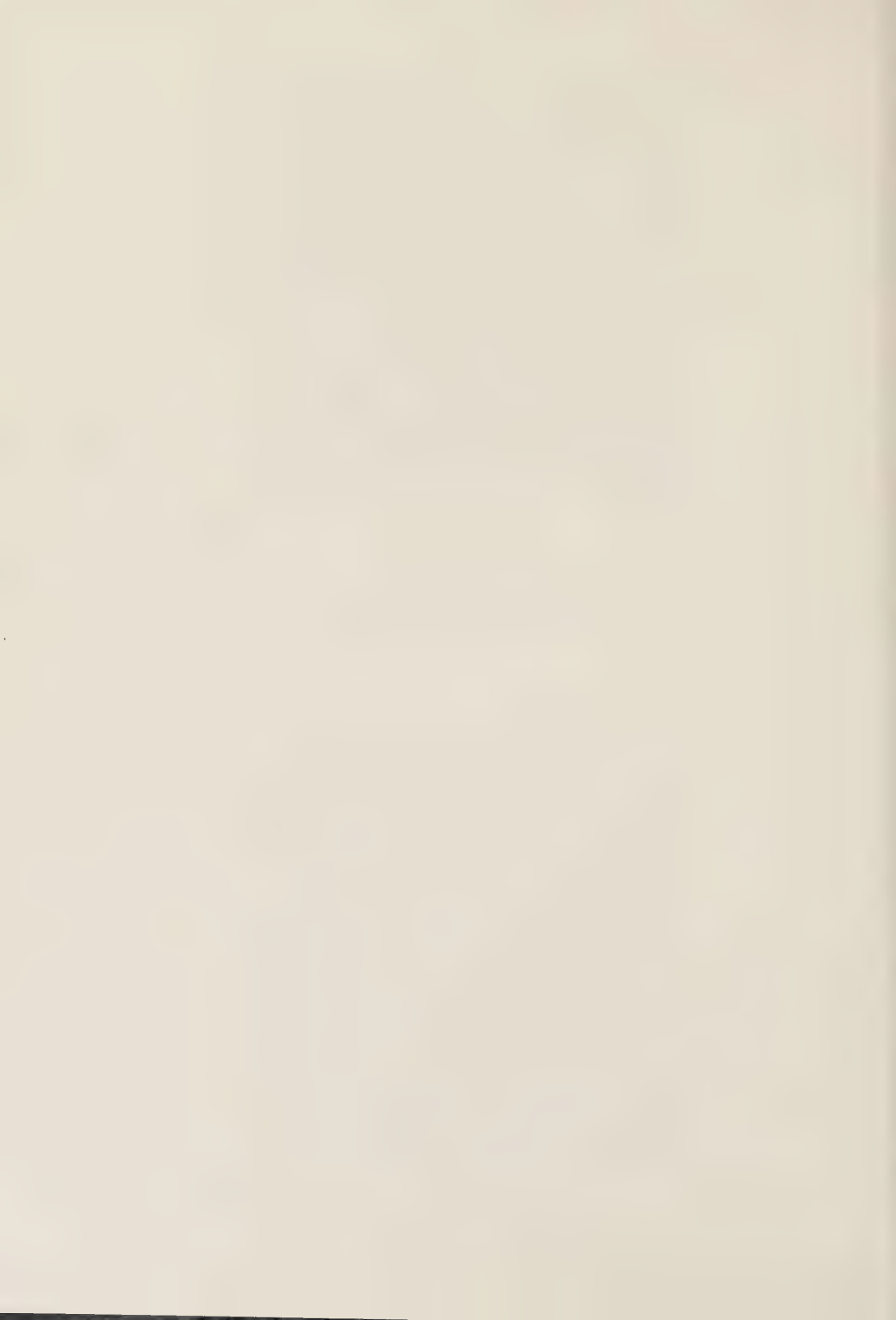
Figure 36 : Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°13 du poly(parabromostyrène)

$E=20$ keV, $Dg=2,8 \times 10^6 \text{ C. cm}^{-2}$, largeur des traits de $0,50 \mu\text{m}$.



CHAPITRE VI

PARTIE EXPERIMENTALE

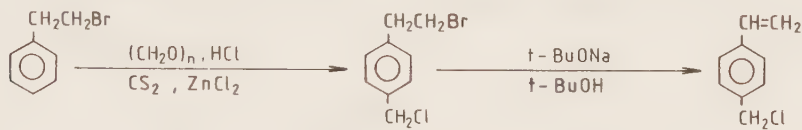


VI-1. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES MONOMERES ET DES POLYMERES

VI-1-1. Synthèse du parachlorométhylstyrène

Le mode opératoire utilisé est celui décrit par KONDO et coll (72).

Le parachlorométhylstyrène a été obtenu par chlorométhylation du bromo-1 phényl-2 éthane et ensuite déshydrohalogénéation du bromo-1 p-chlorométhylphényl-2 éthane intermédiaire. Le schéma réactionnel est le suivant :



a) Synthèse du bromo-1 (parachlorométhylphényl-2) éthane

Dans un ballon tricol d'un litre, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un capillaire destiné à la circulation de l'acide chlorhydrique gazeux, on introduit 300g (1,622 mole) de bromo-1 phényl-2 éthane et 135 ml (2,246 mole) de sulfure de carbone. On laisse dissoudre pendant 30 minutes sous agitation. On ajoute alors, sous agitation, un mélange de 33,74 g (0,248 mole) de chlorure de zinc et 40,38 g (1,346 mole) de paraformaldéhyde en trois portions à 6 heures d'intervalle.

On porte ensuite le mélange réactionnel à 35-40°C pendant 20 heures sous courant d'acide chlorhydrique.

Après refroidissement on ajoute de l'eau saturée en chlorure de sodium (relargage) et on neutralise à pH $\sim$ 7 avec une solution aqueuse de carbonate de sodium.

La phase organique est séparée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est ensuite évaporé sous vide.

Le mélange résiduel ainsi obtenu renferme du produit de départ et des bromo-1 (ortho et para chlorométhylphényl)-2 éthanes. Par distillation sous vide et sous azote, on sépare le bromo-1 phényl-2 éthane des deux isomères chlorométhylés. Le mélange des deux isomères est ensuite recristallisé dans l'éther de pétrole pour isoler le bromo-1 (para-chlorométhylphényl) -2 éthane (177,80 g).

Rendement : 47%

F : 52-53°C

RMN¹H (CCl₄)

δ : 3,12 ppm (2H) triplet

δ : 3,50 ppm (2H) triplet

δ : 4,50 ppm (2H) singulet

δ : 7,25 ppm (4H) multiplet.

b) Synthèse du parachlorométhylstyrène

Dans un ballon tricol de deux litres, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un capillaire destiné à la circulation d'azote, on introduit 900 ml d'alcool tertiobutylique et 11,82 g (0,514 mole) de sodium métal. On agite vigoureusement à 60°C pendant 48 heures sous courant d'azote.

On ajoute ensuite 120 g (0,514 mole) de bromo-1 (parachloromé-

thylphényl)-2 éthane et on porte le mélange pendant 2 heures à 35°C.

Après refroidissement le mélange est lavé à l'eau et extrait à l'éther en ajoutant du chlorure de sodium (relargage). La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et le solvant est évaporé sous vide.

Le résidu est ensuite distillé sous vite et sous azote en présence de p- t-butyl catéchol comme inhibiteur. On obtient 66,72 g de parachlorométhylstyrène.

Rendement : 89%

Eb₍₁₎ : 94°C

IR (CCl₄)

ν CH₂-Cl : 1266 cm⁻¹

ν C=C : 1631 cm⁻¹

RMN¹H (CCl₄)

δ : 4,50 ppm (2H) singulet

δ : 5,20 ppm (1H) doublet

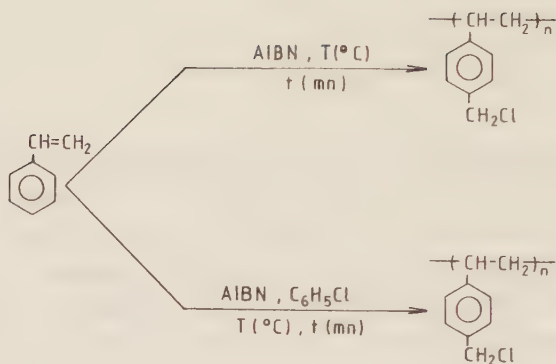
δ : 5,65 ppm (1H) doublet

δ : 6,65 ppm (1H) multiplet

δ : 7,30 ppm (4H) multiplet

VI-1-2. Synthèse du poly(parachlorométhylstyrène)

Le parachlorométhylstyrène a été polymérisé par voie radicalaire, sous vide, en masse (73,75,85) et en solution (56,67,72,91,92).



a) Polymérisation radicalaire en masse

Dans un réacteur on introduit le parachlorométhylstyrène et l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Les quantités de monomère et d'amorceur dépendent de la masse molaire du polymère souhaitée. Après dégazage sous vide, on scelle le réacteur que l'on introduit dans un bain thermostaté à $T(^{\circ}\text{C})$ pendant t minutes.

Après refroidissement, le polymère est purifié en utilisant l'acétate d'éthyle comme solvant et le méthanol comme non solvant.

Les conditions expérimentales et les caractéristiques des produits ainsi synthétisés sont rapportés dans le tableau XVIII (p. 77).

b) Polymérisation radicalaire en solution

Dans un réacteur on introduit le parachlorométhylstyrène, l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et le chlorobenzène. Les quantités de monomère, d'amorceur et de solvant dépendent à la masse molaire du polymère souhaitée.

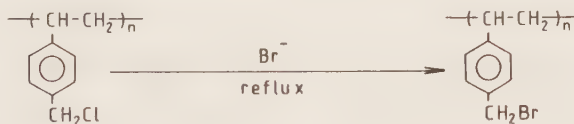
Après dégazage sous vide, on scelle le réacteur que l'on introduit dans un bain thermostaté à $T(^{\circ}\text{C})$ pendant t heures. La solution devient très visqueuse.

Après refroidissement on dilue avec du chlorobenzène et précipite dans du méthanol. Le polymère est ensuite purifié en utilisant le même solvant et le même non solvant.

Les conditions expérimentales et les caractéristiques des produits ainsi synthétisés sont rapportés dans les tableaux XIX et XX. (p.78-79) .

VI-1-3. Synthèse du poly(parabromométhylstyrène)

Le mode opératoire utilisé est celui décrit par KORSHAK et coll. (94), HIRSCH et coll. (95) et TAKAKI et coll. (96). Le poly(parabromométhylstyrène) a été synthétisé à partir du poly(parachlorométhylstyrène) et du bromure de lithium en solution dans l'acétone.



Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250 ml, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un capillaire destiné à la circulation d'azote, on introduit une certaine quantité de bromure de lithium et de l'acétone.

On laisse dissoudre sous agitation et sous azote, puis on ajoute petit à petit le poly(parachlorométhylstyrène).

On porte ensuite le mélange réactionnel à reflux pendant t heures. Le précipité blanc de chlorure de lithium ou de sodium est séparé.

Après refroidissement on précipite le polymère dans du méthanol.

Le polymère est alors purifié en utilisant le chlorobenzène comme solvant et le méthanol comme non solvant.

Les conditions expérimentales et les caractéristiques des produits synthétisés sont rapportées dans le tableau XXI (p. 84).

VI-1-4. Synthèse du poly(paraiodométhylstyrène)

Comme dans le cas de la synthèse du poly(parabromométhylstyrène) le mode opératoire utilisé est celui décrit par KORSHAK et coll. (94), HIRSCH et coll. (95) et TAKAKI et coll. (96).

Le poly(paraiodométhylstyrène) a été synthétisé à partir de poly(parachlorométhylstyrène), d'iodure de sodium et d'acétone comme solvant.



Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250 ml, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un capillaire, on introduit les quantités requises d'iodure de sodium et d'acétone.

On laisse dissoudre sous agitation et sous azote, puis on ajoute petit à petit le poly(parachlorométhylstyrène). On porte ensuite le mélange réactionnel à reflux pendant une nuit.

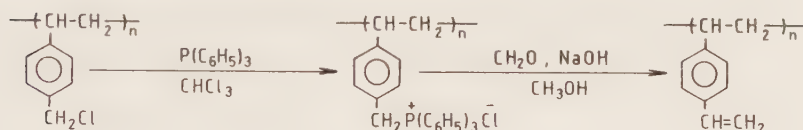
Après refroidissement on sépare le polymère qui est purifié dans du chlorobenzène comme solvant et du méthanol comme non solvant.

Les conditions expérimentales et les caractéristiques des produits synthétisés sont rapportées dans le tableau XXII. (p. 89).

VI-1-5. Synthèse du poly(paravinylystyrène)

Le mode opératoire utilisé est celui décrit par FARRALL et coll. (98). Le poly(paravinylystyrène) a été obtenu par phosphination du poly(parachlorométhylstyrène) et réaction de Wittig.

Le schéma réactionnel est le suivant :



a) Synthèse du poly(chlorure de vinylbenzyltriphényl phosphonium)

Dans un ballon tricol d'un litre, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome de 500 ml et d'un capillaire, on introduit le poly(parachlorométhylstyrène) et le chloroforme comme solvant. On laisse dissoudre sous agitation et sous azote, puis on ajoute la triphénylphosphine.

Le mélange réactionnel est porté ensuite à reflux pendant 4-5 jours

Après refroidissement on précipite le polymère dans l'éther. Le polymère est ensuite purifié en utilisant le dichloro-méthane comme solvant et l'éther comme non solvant.

Les conditions expérimentales sont rapportées dans le tableau XXIII. (p. 91).

b) Synthèse du poly(paravinylstyrène)

Dans un ballon tricol de deux litres, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un capillaire, on introduit le poly(chlorure de vinylbenzyltriphenylphosphonium) et le méthanol comme solvant.

On laisse dissoudre sous agitation et sous azote, puis on ajoute lentement le formaldéhyde.

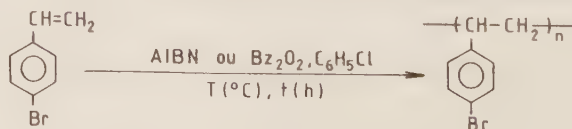
La solution de soude dans l'eau est ajoutée goutte à goutte. On porte ensuite le mélange réactionnel à la température ambiante pendant une nuit.

La précipitation est effectuée dans du méthanol. Le polymère obtenu est purifié en utilisant le tétrahydrofurane ou l'acétate d'éthyle comme solvant et le méthanol comme non solvant.

Les conditions expérimentales et les caractéristiques des produits synthétisés sont rapportées respectivement dans les tableaux XXIV et XXV. (p. 95).

VI-1-6. Synthèse du poly(parabromostyrène)

Le mode opératoire utilisé est celui décrit par FARRAL et coll. (92) et LIUTKUS et coll. (53). Le poly(parabromostyrène) a été synthétisé par polymérisation radicalaire en solution :



Mode opératoire

Dans un réacteur on introduit le parabromostyrène, l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ou le peroxyde de benzoyle et le chlorobenzène. Les quantités de monomère, d'amorceur et de solvant dépendent de la masse molaire du polymère souhaitée. Le mélange est dégazé sous vide et après scellage du réacteur introduit dans un bain thermostaté à T°C pendant t heures. La solution devient très visqueuse.

Après refroidissement on dilue avec du chlorobenzène et précipite dans du méthanol. Le polymère est ensuite purifié en utilisant le même solvant et le même non solvant.

Les conditions expérimentales et les caractéristiques des produits synthétisés sont rapportées dans le tableau XXVI (p. 97).

VI-1-7. CARACTERISATION

a) Point de fusion

Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Docteur TOTTOLI.

b) Spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H)

Les spectres de RMN ont été enregistrés soit sur un spectromètre VARIAN T 60 à 60 MHz, soit sur un VARIAN EM 390 à 90 MHz, soit sur un VARIAN HA 100 à 100 MHz

Le tétrachlorure de carbone, le chloroforme deutérié, l'eau deuté-

riée sont utilisés comme solvants et le tétraméthylsilane comme référence.

Les déplacements chimiques (δ) sont mesurés par rapport au TMS. Ils sont exprimés en partie par million (ppm).

Dans la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés :

s : singulet
d : doublet
t : triplet
q : quadruplet
m : massif.

c) Spectres infra rouge (IR)

Le spectromètre IR VARIAN modèle 298 A a été utilisé. Le tétrachlorure de carbone est utilisé comme solvant pour caractériser les monomères.

Dans le cas des polymères, le bromure de potassium a été utilisé pour préparer des pastilles.

d) Chromatographie par perméation de gel (GPC)

L'appareil est un modèle WATERS ASSOCIATES (ACC/GPC 101) équipé de cinq colonnes styragel dont la taille des pores est de 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 et 10^6 Å.

Le solvant employé est soit le tétrahydrofurane, soit le chloroforme.

Dans tous les cas, les masses sont exprimées en équivalents polystyrène standard.

Les conditions d'utilisation du chromatographe sont :

- débit du solvant : 1 ml
- atténuation : 8X
- pression : 150 à 500 PSI
- concentration des solutions : 0,2 à 3% en poids
- quantité injectée : 2 ml
- vitesse du déroulement du papier de l'enregistreur : 1/2 cm/mn

Toutefois, quelques mesures ont été faites sur un chromatographe WATERS ASSOCIATES ALC/GPC 301 équipé de six colonnes μ -styragel dont la taille des pores est de 500, 10^3 (2 col.) ; 10^4 (2 col.) et 10^5 Å.

Le solvant employé est soit le chloroforme, soit le tétrahydrofurane.

Les masses molaires sont déterminées par référence à des polystyrènes standards.

Les conditions d'utilisation du chromatographe sont :

- débit du solvant : 1 ml
- atténuation : 8X
- pression 400 à 600 PSI
- concentration des solutions : 5%
- quantité injectée : 100 à 200 μ l
- vitesse du déroulement du papier de l'enregistreur : 1/2 cm/mn.

e) Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_v) des polymères a été mesurée par analyse enthalpique différentielle (D.S.C.) sur un appareil PERKIN ELMER.

Cette technique consiste à enregistrer la différence d'enthalpie entre l'échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps. Le domaine de température décrit va de 0°C à 200°C à la vitesse de 20°C/mn.

A partir de la courbe représentant cette différence en fonction de la température, est déduite la valeur de la température de transition vitreuse.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur L.COT que nous remercions très vivement;

VI-1-8. Purification

a) Amorceur

L'amorceur doit être purifié avant utilisation. Par recristallisation dans du méthanol (pour l'azobisisobutyronitrile) ou de l'éthanol (pour le peroxyde de benzoyle) et filtration, on obtient l'amorceur pur.

b) Polymère

Pour avoir un polymère avec une grande pureté, il est purifié obligatoirement deux ou trois fois en utilisant un solvant et un non solvant de ce composé. Le polymère obtenu est séparé, lavé plusieurs fois avec le nonsolvant, puis séché sous vide. On obtient ensuite le polymère pur et sec.

VI-2. MICROLITHOGRAPHIE

VI-2-1. Caractérisation des films

Des films de l'ordre de 2000 à 6000 Å sont obtenus par dépôt classique à la tournette. Le solvant d'enduction utilisé est le chlorobenzène.

L'épaisseur du film déposé a été mesurée à l'aide d'un stylet avec l'appareil alphastep. Il est aussi utilisé pour mesurer l'épaisseur de la résine après irradiation et développement.

VI-2-2. Irradiation électronique

La sensibilité, le contraste et la résolution des résines ont été testés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B.) Veol VSM 35. Il est équipé d'un dispositif de programmation de l'effacement du faisceau électronique permettant d'irradier des surfaces données à différentes doses connues et de réaliser des mires de résolution.

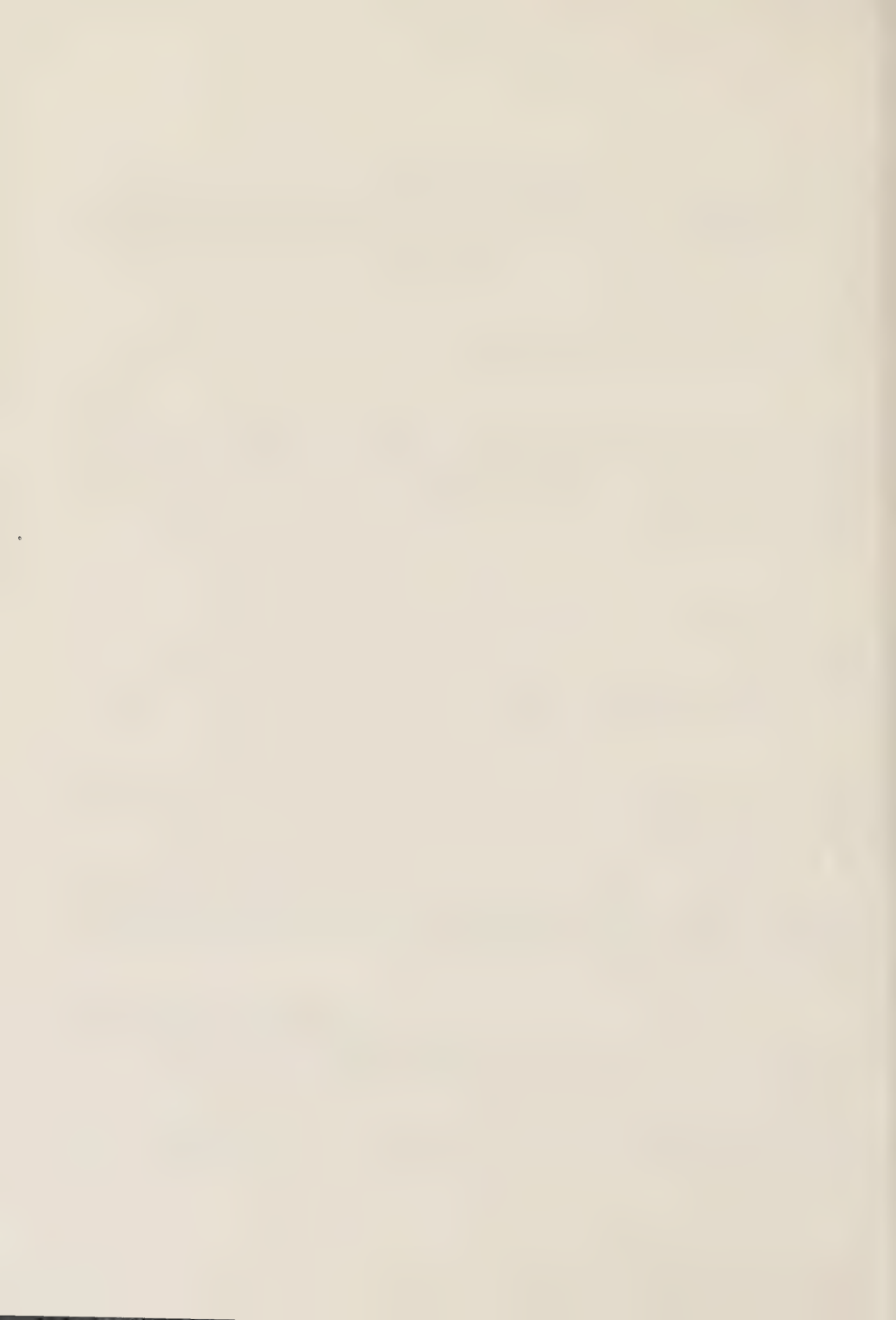
La tension d'accélération et le courant utilisés sont respectivement 20 keV et $1,5 \times 10^{-11}$ Ampères.

VI-2-3. Etude des propriétés microlithographiques

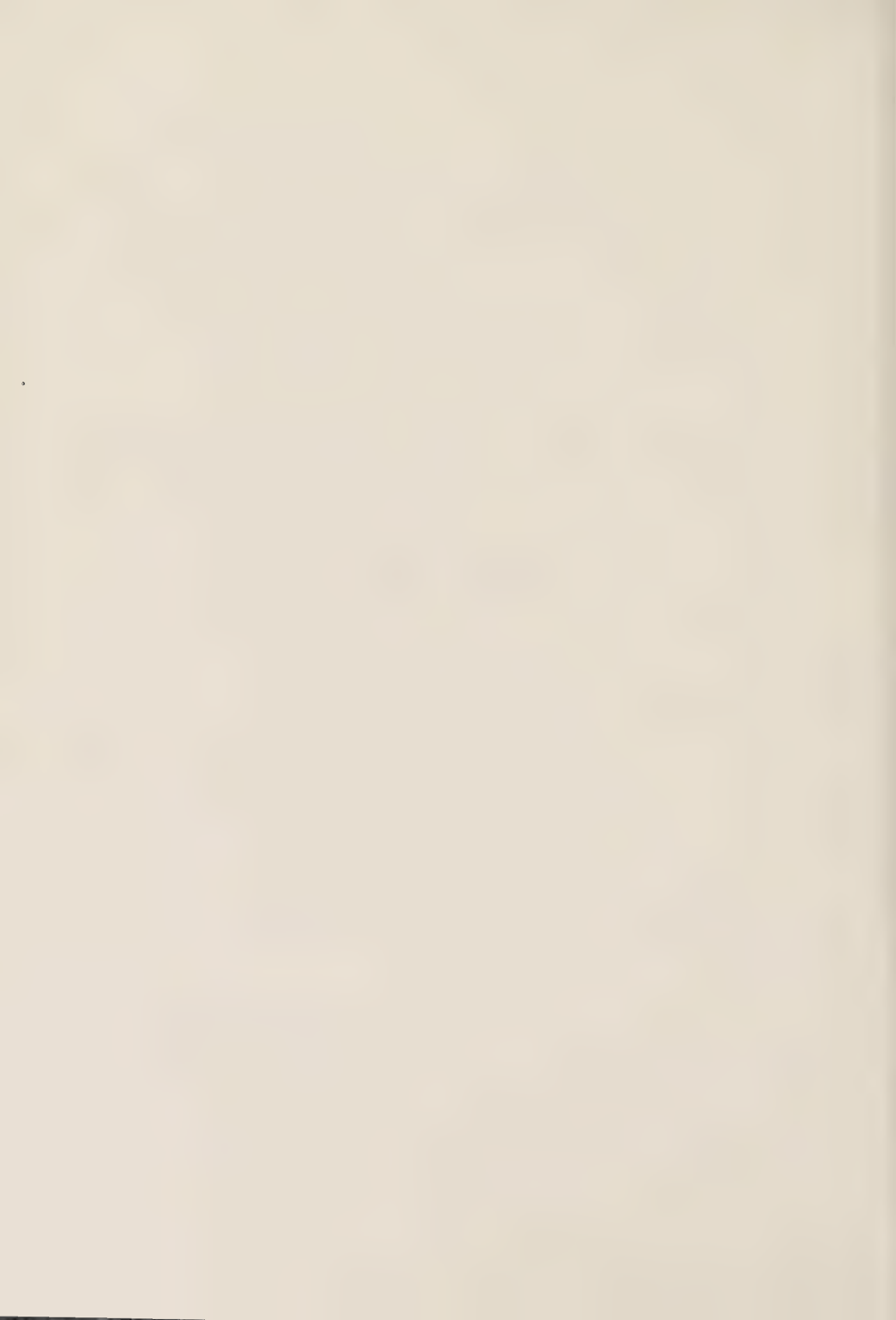
Après irradiation et développement par le solvant choisi, la sensibilité et le contraste peuvent être déterminés en traçant l'épaisseur normalisée (épaisseur restante/épaisseur initiale) en fonction du logarithme de la dose.

La sensibilité est prise comme $D_{9,5}^{0,5}$, la dose nécessaire pour modifier la moitié de l'épaisseur de la résine après révélation. Tandis que le contraste est la pente de cette courbe.

Pour les études de résolution, avant ou après gravure, il est nécessaire d'avoir des motifs d'objets périodiques. Les motifs ont été métallisés par une couche mince de l'or ($300 \text{ \AA}$).



CONCLUSION GENERALE



Le développement actuel de procédés lithographiques s'oriente vers la production de circuits de taille de plus en plus petite et de plus en plus performants. Il en résulte la nécessité de tracer des motifs sub-microniques; ceci implique une résolution de plus en plus grande au niveau du masquage. Dans ce domaine, le développement par voie humide des résines après irradiation présente un inconvénient majeur : on observe un phénomène de gonflement de la résine non soluble dans le solvant de révélation utilisé. Ceci conduit à une diminution importante du contraste. Pour pallier à cet inconvénient, l'utilisation des résines résistantes aux plasmas se révèle très intéressante car on évite ainsi l'emploi d'un tel solvant. Ces résines sont en général de type négatif. Par rapport aux résines positives elles présentent une meilleure sensibilité mais malheureusement un moins bon contraste.

Nous avons orienté nos travaux vers la recherche des résines ayant une très bonne sensibilité, un très bon contraste et résistantes à la gravure plasma. Nous nous sommes dirigés vers les résines styréniques à haute densité de réticulation et sensibles à l'irradiation électronique. En effet, les électrons permettent d'obtenir une très bonne résolution et l'introduction de noyaux aromatiques dans le polymère augmente la stabilité thermique et la résistance aux plasmas.

Après l'examen de la bibliographie que nous avons présenté dans les premiers chapitres, nous nous sommes intéressés aux polymères suivants: poly(parachlorométhylstyrène), poly(parabromométhylstyrène), poly(paraiodométhylstyrène), poly(paravinylstyrène) et poly(parabromostyrène).

Nous avons préparé des échantillons de masse molaire variable pour ces différentes résines. Nous les avons caractérisés par les méthodes classiques de spectrographie RMN et IR et par analyse élémentaire. Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel.

L'étude microlithographique qui a été ensuite réalisée nous a amenés aux conclusions suivantes :

Tout d'abord la sensibilité augmente avec la masse molaire du polymère tandis que le contraste diminue. Ces deux paramètres tendent vers une valeur constante tout au moins dans le domaine des masses que nous avons étudié.

Il apparaît ensuite que le passage du polystyrène chlorométhylé et du poly(chlorométhylstyrène) au poly(parachlorométhylstyrène) pur n'apporte pas d'amélioration sensible.

De plus, pour le poly(parachlorométhylstyrène), la substitution de l'atome de chlore par un atome de brome ou un atome d'iode ne donne pas des performances meilleures contrairement à ce qu'on pourrait attendre en fonction de la réactivité relative de ces liaisons carbone-halogène. Ceci peut, peut-être, être attribué aux conditions de développement que nous avons employées ; ce problème demande à être réexaminé.

Par contre, la présence de la double liaison $\text{CH}=\text{CH}_2$ ou d'un atome de brome en position para sur le noyau aromatique d'une résine styrénique conduit à des résultats très intéressants ; l'étude de ces deux résines doit être poursuivie et complétée.

Enfin, les premiers essais de résistance aux plasmas se révèlent intéressants et doivent aussi être développés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- L.F. THOMPSON et M.J. BOWDEN,
Introduction to Microlithography, ACS Symposium Series,
Washington D.C., 161 (1983).
- 2- A. LEDWITH
IEE Proceedings, 130 (5), 245 (1983).
- 3- D.L. SPEARS et H.I. SMITH
Electron. Lett., 8, 102 (1972).
- 4- V.R. MALDONADO, G.A. COQUIN, D. MAYDAN et S. SOMEKH
J. Vac. Sci. Technol., 12, 1329 (1975).
- 5- L.F. THOMPSON
Introduction to microlithography, ACS Symposium Series,
Washington D.C., 1 (1983).
- 6- T.M. HALL, A. WAGNER et L.F. THOMPSON
J. Vac. Sci. Technol., 16, 1889 (1979).
- 7- R.L. SELIGER, R.L. KUBENA, R.D. ULNEY, J.V. WARD et V. WANG
J. Vac. Sci. Technol., 16, 1610 (1979).
- 8- M. PYEE
Rapport final d'étude Microlithographie aux Etats-Unis, Univer-
sité P.M. Curie, Paris 5^e (1981).
- 9- A. CHARLESBY
Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press (1960).
- 10- H.Y. KU et L.C. SCALA
J. Electrochem. Soc., 116 (7), 930 (1969).
- 11- M.J. BOWDEN
C.R.C. Critical Reviews in Solid States Sciences, 223 (1979).

- 12- L.F. THOMPSON et R.E. KERWIN
Annual Review of Materials Science, 6, 267 (1976).
- 13- L.F. THOMPSON, L.E. STILLWAGON et E.M. DOERRIES
J. Vac. Sci. Technol., 15 (3), 938 (1978).
- 14- J.L. BARTELT
165 th Mect. Am. Chem. Soc., Org. Coat. Plast. Chem. Prepint.
Book, 33 (1), 390 (1973).
- 15- E.D. FEIT et J.L. BARTELT
J. Electrochem. Soc., 122, (4), 541 (1975).
- 16- M.J. BOWDEN et L.F. THOMPSON
Solid State Technology, 72 (1979).
- 17- H. STEPPAN, G. BUHR et H. VOLLMAN
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (7), 455 (1982).
- 18- Y. YATSUI, T. NAKATA et K. UMEHARA
J. Electrochem. Soc., 116, 94 (1969).
- 19- E.D. ROBERTS
J. Electrochem. Soc., 120, 1716 (1973).
- 20- M. GAZARD, J.C. DUBOIS et C. DUSCHESNE
Appl. Polym. Symp., 23, 107 (1974).
- 21- N. ATODA et H. KAWAKATSU
J. Electrochem. Soc., 123, 1519 (1976).
- 22- Y. OHNISHI
J. Vac. Sci. Technol., 19, 1136 (1981).

- 23- T.L. BREWER
Polym. Eng. Sci., 14, 534 (1974).
- 24- R. SIKORSKI et GABRYS
J. Appl. Polym. Sci., 25, 1131 (1980).
- 25- T. HIRAI, Y. HATANO et S. NONOGAKI
J. Electrochem. Soc., 118, 669 (1971).
- 26- Matsushita Electric Industrial Co
Japan Kokai Tokkyo Koho, Pat. 80, 133,036 (1980).
- 27- G. PAAL, U.D. STRAHLE et G. KIELHORN
J. Electrochem. Soc., 120, 1714 (1973).
- 28- L.J. BARTELT
Appl. Polym. Symp., 23, 139 (1974).
- 29- P.V. LENZO et E.G. SPENCER
Appl. Phys. Lett., 24, 289 (1974).
- 30- Y. YONEDA, K. KITAMURA, J. NAITO, T. KITAKOHJI, H. OKUYAMA
et K. MURAKAWA. Polym. Eng. Sci., 20, 1110 (1980).
- 31- J. TANIGUCHI, J. HATANO, M. SHIRAISHI et S. HORIGOME
Jap. J. Appl. Phys., 118, 1143 (1979).
- 32- L.F. THOMPSON
Solid State Technol., 17, 27 (1974).
- 33- L.F. THOMPSON, L. YAU et E.M. DOERRIES
J. Electrochem. Soc., 126, 1703 (1979).

- 34- E.D. FEIT , R.D. HEIDENREICH et L.F. THOMPSON
Appl. Polym. Symp., 23, 125 (1974).

- 35- S. NONOGAKI, H. MORISHITA et N. SAITOU
Appl. Polym. Symp., 23, 117 (1974).

- 36- D. GAZARD, J.C. DUBOIS et A. ERANIAN
Proc. Regional Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (1976).

- 37- J.H. LAI et L.T. SHEPERD
J. Electrochem. Soc., 126 (4), 696 (1979).

- 38- S. IMAMURA
J. Electrochem. Soc. 126 (9), 1628 (1979).

- 39- K. ITAYA, K. SHIBAYAMA et T. FUJIMOTO
J. Electrochem. Soc., 129, 663 (1982).

- 40- J.C. JAGT et P.G. SEVRIENS
Polym. Eng. Sci., 20, (16), 1082 (1980).

- 41- E.D. FEIT et L.E. STILLWAGON
Polym. Eng. Sci., 20 (16), 1058 (1980).

- 42- S. IMAMURA, T. TAMAMURA, K. HARADA et S. SUGAWARA
. Appl. Polym. Sci., 27, 937 (1982).

- 43- S. IMAMURA et S. SUGAWARA
Denki Tsushin Kenyusho Kenkyu Jitsuyoka Hotoku,
31 (60), 1897 (1982).

- 44- TOYOSODA
Manufacturing Co. Ltd., Japan (1982).

- 45- Y. TABATA, S. TAGAWA et M. WASHIO
Polymer Preprints, ACS, 25 (1), 287 (1984).
- 46- M. FUKUDA
Toyo Soda Manufacturing Co. Ltd. Japan (1982).
- 47- H.S. CHOONG et F.J. KAHN
J. Vac. Sci. Technol., 19 (4), 1121 (1981).
- 48- H.S. CHOONG et F.J. KAHN
J. Vac. Sci. Technol., 81 (4), 1066 (1983).
- 49- E.D. FEIT, L.F. THOMPSON, C.W. WILKINS Jr., M.E. WURTZ,
E.M. DOERRIES et L.E. STILLWAGON
J. Vac. Sci. Technol., 16 (6), 1997 (1979).
- 50- R.G. BRAULT et L.J. MILLER
J. Electrochem. Soc., 128 (5), 1158 (1981).
- 51- K. MURASE, N. KAKUCHI et S. SUGAWARA
Proceedings of the International Conference on Microlithography,
Microelectronics and Optics, Paris, 261 (1977).
- 52- Y. KAMOSHIDA, M. KOSHIBA, H. YOSHIMOTO, Y. HARITA et K. HARADA
J. Vac. Sci. Technol., 81 (4), 1156 (1983).
- 53- R. TARASCON, M. HARTNEY et M.J. BOWDEN
Polymer Preprint, ASC, 25 (1), 289 (1984).
- 54- K. SUKEGAWA, T. TAMAMURA et S. SUGAWARA
Proc. Electrochem., Soc., 83 (2), 193 (1983).
- 55- R.G. BRAULT et L.J. MILLER
Polym. Eng. Sci., 20, 1064 (1980).
- 56- J. LIUTKUS, J. PARASZCZAK, J. SHAW et M. HATZAKIS
Microcircuit Engineering, Grenoble, 266 (1982).

- 57- H. SHIRAIISHI, Y. TANIGUCHI, S. HORIGOME et S. NONOGAKI
Polym. Eng. Sci., 20 (16), 1054 (1980).
- 58- M. CAMPS, M. CHATZOPOULOS, J.P. MONTHEARD et QUANG-THO PHAM
Macromol. Chem., Rapid Commun., 3, 35 (1982).
- 59- O. WICHTERLE et J. CERNY
Czechoslovakian Patent 83, 721 (1955) ; Chem. Abs.
50, 5738 h (1956).
- 60- O. WICHTERLE et J. CERNY
Chem. Listy., 49, 1038 (1955) ; Chem. Abs.
49, 13154 (1955).
- 61- O. WICHTERLE et J. CERNY
Collect Czech. Chem. Comm., 20, 1288 (1955).
- 62- C.H. BAMFORD et H. LINDSAY
Polymer, 14, (7), 330 (1973).
- 63- J. STAMBERG, O. WICHTERLE et D. DOSKOCILOVA
Polymer, 15 (5), 323 (1974).
- 64- HONG SUNG IL et JEON DONG WON
Hanguk Sumya Konghakhoe Chi, 16 (3), 139 (1979). Chem. Abs.
92, 59265 t (1980).
- 65- DOW CHEMICAL Co
British Patent 792, 859 (1958) ; Chem. Abs.
53, 2156 e (1959).
- 66- DOW CHEMICAL Co
British Patent 792, 860 (1958) ; Chem. Abs.
53, 2156 e (1959).

- 67- M.A. ASKAROV, A.T. DZHALILOV, G. BABAKHANOV et M. NABIEV
Uzb. Khim Zt., 15 (4), 61 (1971) ; Chem. Abs.
76, 113565 a (1972).
- 68- M. TAHAN, N. LENDER et A. ZILKHA
Isr. J. Chem., 10 (44), 835 (1972).
- 69- J.T. CLARKE et A.H. HAMERSCHLAG
U.S. Patent 2, 780, 604 (1957).
- 70- T.A. BIANCHI
U.S. Patent 3, 927, 117 (1975) ; Chem. Abs.
84, 135259 (1976).
- 71- T.A. BIANCHI
U.S. Patent 4, 045, 501 (1977) ; Chem. Abs.
87, 151831 (1977).
- 72- S. KONDO, T. OHTSUKA, K. OGURA et K. TSUDA
J. Macromol. Sci. Chem., 13 (6), 767 (1979).
- 73- S. TANIMOTO, T. MIYAKE et M. OKANO
Synth. Commun., 4 (4), 193 (1974).
- 74- Z. JANOVIC et K. SARIC
Croat Chem. Acta, 48 (1), 59 (1976).
- 75- S. TANIMOTO, N. NISHI, M. OKANO et R. ODA
Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 27 (9), 858 (1969) ; Chem. Abs.
72, 32290 (1970).
- 76- S. SHINKAI, K. TAMAKI et T. KUNITAKE
J. Polym. Sci., Polym. Lett Ed., 14 (1), 1 (1976).

- 77- T. MIYAKE et S. TANIMOTO
Yuki Gosei Kagaku, 31, 1050 (1973).
- 78- N. TADATOMI, L. TAKASHI, K. KAZUO et O. MAKOTO
Tetrahedron Lett., 22 (39), 3873 (1981).
- 79- A. Mc KILLOP, F.A. MADJDABADI et D.A. LONG
Tetrahedron Lett., 24 (18), 1933 (1983).
- 80- D.S. HOFFENBERG
Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Dev., 3 (2) 113 (1964) ; Chem. Abs.
61, 596 (1965).
- 81- B.N. LASKORIN, A.I. ZORINA, I.D. GRACHEVA, M.V. SYCHEVA ,
A.A. SVISHCHUK , V.P. MAKOVETSKIJ et V.V. YAREMENKO
Zh. Prikl. Khim. Leningrad, 53 (1), 70 (1978). Chem. Abs.
93, 27166 (1980).
- 82- T. SATAKE et K. MARUYAMA
Japan Kokai, 73103, 528 (1973) ; Chem. Abs.
80, 70509 (1974).
- 83- R.F. MERRIT et C.R. CARPENTER
U.S. Patent, 3, 963, 357 (1976).
- 84- British Patent 1, 586, 787 (1981).
- 85- C.L. ARCUS et N.S. SALOMONS
J. Chem. Soc., 1515 (1962).
- 86- R. ARSHADY, G.W. KENNER et A. LEDWITH
Makromol. Chem., 177, (10), 2911 (1976).
- 87- R. ARSHADY et A. LEDWITH
Makromol Chem., 179 (3), 819 (1978).

- 88- R. ODA
Kagaku Kogyo, 30 (12), 1289 (1979) ; Chem. Abs.
92, 163546 (1980).
- 89- J.P. MONTHEARD et M. CAMPS
C.R. Acad. Sci., Ser. C., 291, 117 (1980).
- 90- J.D. ROBERTS et M.C. CASERIO
Chimie Organique Moderne,
Paris Edisciences 661 (1968).
- 91- M. TAKAKI, R. ASAMI et M. ICHIKAWA
Macromolécules, 10 (4), 850 (1977).
- 92- M.J. FARRAL et J.M.J. FRECHET
Macromolécules, 12 (3), 426 (1979).
- 93- A.S. GOZDZ
Polymer Bulletin, 4, 577 (1981).
- 94- V.V. KORSHAK, S.V. ROGOZHIN et V.A. DANANKOV
Vysokomol. Soyed., 8, 1686 (1966) ;
Polym. Sci. URSS, 8, 1860 (1966).
- 95- R.F. HIRSH, E. GANCHER et F.R. RUSSO
Talanta, 17, 483 (1970).
- 96- M. TAKAKI, R. ASAMI et Y. KUWATA
Macromolecules, 12 (3), 378 (1979).
- 97- Y. NITADORI et T. TSURUTA
Makromol. Chem., 179, 2069 (1978).
- 98- M.J. FARRAL, M. ALEXIS et M. TRECARTEN
Polymer, 24, 114 (1983).

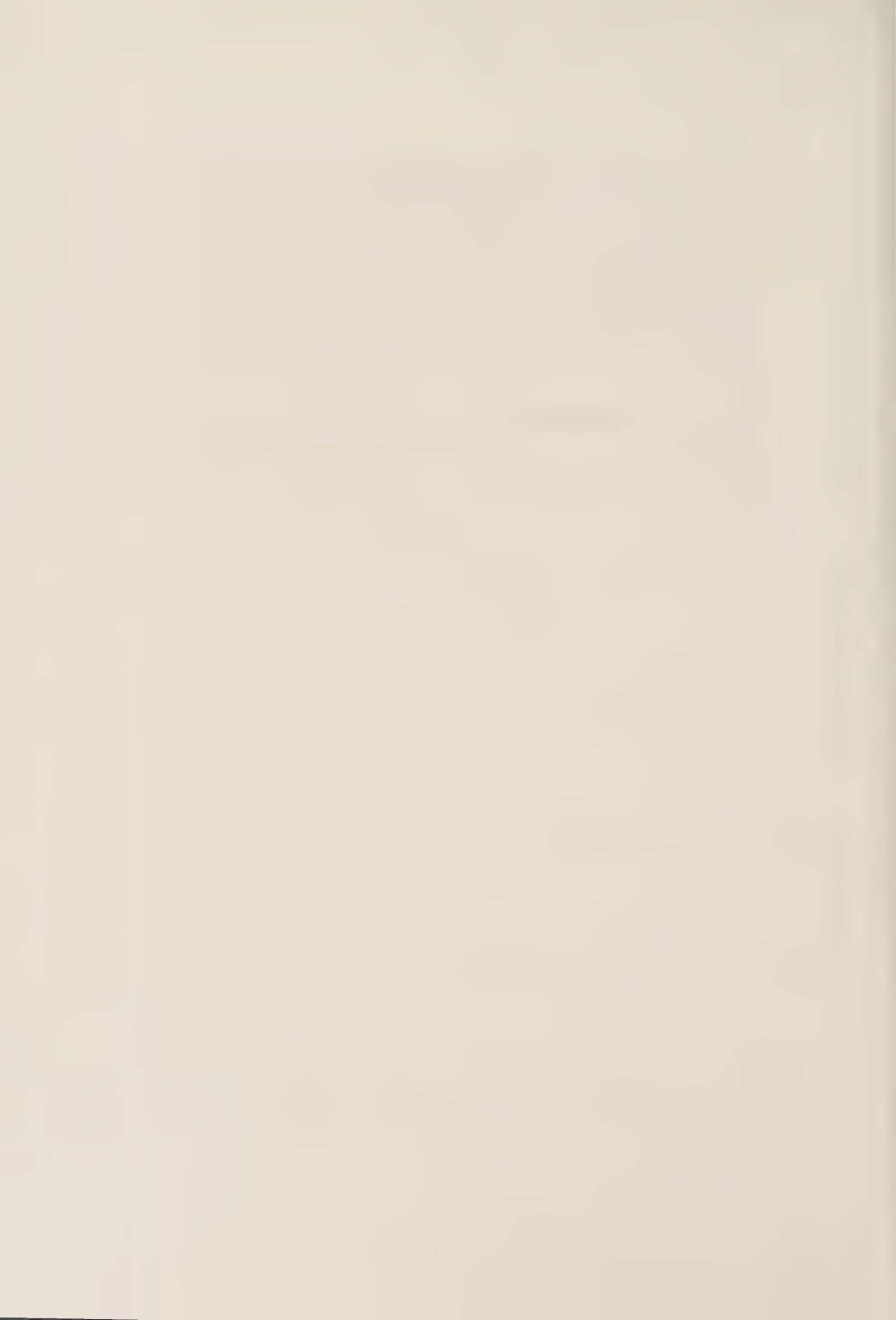
- 99- J.M.J. FRECHET et E. EICHLER
Polymer Bulletin, 7, 345 (1982).
- 100- J.M.J. FRECHET , W. AMARATUNGA et J. HALGAS
Nouveau Journal de Chimie, 6 (12), 609 (1982).

LISTE DES FIGURES

- 1- Schéma du procédé de microlithographie
- 2- Phénomènes physiques intervenant lors de l'irradiation de résines
- 3- Phénomènes chimiques intervenant lors de l'irradiation de résines négatives
- 4- Phénomènes chimiques intervenant lors de l'irradiation de résines positives
- 5- Courbes de sensibilité et de contraste pour les résines négatives et positives
- 6- Effets de diffusion des électrons dans le substrat
- 7- Influence de la nature de la résine de réticulation sur la sensibilité et le contraste
- 8- Influence de la teneur en chlore sur la sensibilité du polyméthylstyrène chloré
- 9- Schéma général de nos travaux concernant la synthèse des monomères et des polymères correspondants
- 10- Spectres RMN ^1H à 90 MHz :
 - (a) du bromo-1 phényl-2 éthane (bromure d'éthylbenzène)
 - (b) du mélange des isomères ortho et para du bromo-1 chlorométhylphényl-2 éthane
 - (c) du bromo-1 p-chlorométhylphényl-2 éthane
 - (d) du parachlorométhylstyrène
- 11- Spectre IR du parachlorométhylstyrène
- 12- Spectre RMN ^1H à 100 MHz du poly(parachlorométhylstyrène)
- 13- Spectre IR du poly(parachlorométhylstyrène)
- 14- Spectre RMN ^1H à 90 MHz :
 - (a) du bromo-1 p-bromométhylphényl-2 éthane
 - (b) du parabromométhylstyrène avec 6% de l'éther méthylstyrène t-butylique
- 15- Spectre IR du parabromométhylstyrène
- 16- Spectres RMN ^1H à 90 MHz :
 - (a) du poly(parachlorométhylstyrène)
 - (b) du poly(parabromométhylstyrène)
 - (c) du poly(paraiodométhylstyrène)

- 17- Spectres IR :
 - (a) du poly(parachlorométhylstyrène)
 - (b) du poly(parabromométhylstyrène)
 - (c) du poly(paraiodométhylstyrène)
- 18- Spectres RMN H à 100 MHz :
 - (a) du poly(parachlorométhylstyrène)
 - (b) du poly(chlorure de vinylbenzyltriphénylphosphonium)
 - (c) du poly(paravinylstyrène)
- 19- Spectres IR :
 - (a) du poly(parachlorométhylstyrène)
 - (b) du poly(chlorure de vinylbenzyltriphénylphosphonium)
 - (c) du poly(paravinylstyrène)
- 20- Spectres RMN H à 90 MHz :
 - (a) du parabromostyrène
 - (b) du poly(parabromostyrène)
- 21- Spectre IR du poly(parabromostyrène)
- 22- Courbes de sensibilité des poly(parachlorométhylstyrènes) irradiés par un faisceau d'électrons de 20 keV
- 23- Variation de la sensibilité des poly(parachlorométhylstyrènes) en fonction de la masse molaire
- 24- Variation du contraste des poly(parachlorométhylstyrènes) en fonction de la masse molaire
- 25- Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°7 du poly(parachlorométhylstyrène)
- 26- Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°7 du poly(parachlorométhylstyrène)
- 27- Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°4 du poly(parachlorométhylstyrène)
- 28- Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°4 du poly(parachlorométhylstyrène)
- 29- Courbe de sensibilité du poly(parabromométhylstyrène) irradié par un faisceau d'électrons à 20 keV.
- 30- Courbe de sensibilité du poly(paraiodeométhylstyrène) irradié par un faisceau d'électrons à 20 keV.

- 31- Courbe de sensibilité du poly(paravinylstyrène) irradié par un faisceau d'électrons à 20 keV.
- 32- Courbes de sensibilité des poly(parabromostyrènes) irradiés par un faisceau d'électrons à 20 keV.
- 33- Variation de la sensibilité des poly(parabromostyrènes) en fonction de la masse molaire.
- 34- Variation du contraste des poly(parabromostyrènes) en fonction de la masse molaire.
- 35- Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°13 du poly(para-bromostyrène)
- 36- Motifs de masquage électronique de l'échantillon n°13 du poly(para-bromostyrène).



LISTE DE TABLEAUX

- I Techniques et réactifs utilisés pour éliminer les produits de contamination.
- II Paramètres affectant la sensibilité et le contraste d'une résine
- III Paramètres affectant la résolution d'une résine
- IV Caractéristiques lithographiques du poly(vinyl-2 naphthalène) et de ses dérivés
- V Sensibilités des polyéthylènes halogénés à 10 keV
- VI Caractéristiques lithographiques de copolymères du méthacrylate de méthyle et d'acrylates
- VII Caractéristiques lithographiques de l'homopolymère et de copolymères de méthacrylate de glycidyle et d'acrylate d'éthyle
- VIII Caractéristiques lithographiques de copolymères de dérivés glycidyliques et du styrène
- IX Caractéristiques lithographiques du polybutadiène époxydé
- X Caractéristiques lithographiques du polystyrène
- XI Caractéristiques lithographiques du polystyrène chlorométhylé à 20 keV
- XII Caractéristiques lithographiques du polystyrène chlorométhylé commercialisé
- XIII Caractéristiques lithographiques du poly(chlorométhylstyrène)
- XIV Caractéristiques lithographiques du poly(méthylstyrène)chloré
- XV Caractéristiques lithographiques du poly(α -méthylstyrène) chlorométhylé
- XVI Caractéristiques lithographiques du polystyrène chloré et du polychlorostyrène
- XVII Récapitulatif des caractéristiques lithographiques du polystyrène et de ses dérivés
- XVIII Polymérisation radicalaire en masse du parachlorométhylstyrène
- XIX Essais préliminaires de polymérisation radicalaire en solution du parachlorométhylstyrène
- XX Polymérisation radicalaire en solution du parachlorométhylstyrène

- XXI Synthèse du poly(parabromométhylstyrène)
- XXII Synthèse du poly(paraiodométhylstyrène)
- XXIII Préparation du poly(chlorure de vinylbenzyltriphénylphosphonium)
- XXIV Préparation du poly(paravinylstyrène)
- XXV Masses molaires et indices de polymolécularité du poly(parachlorométhylstyrène) de départ et c'u poly(paravinylstyrène) obtenu.
- XXVI Polymérisation radicalaire en solution du parabromostyrène
- XXVII Caractéristiques lithographiques des poly(parahalogénométhylstyrènes), du poly(paravinylstyrène) et du poly(parabromostyrène) à 20 keV.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION GENERALE	3

CHAPITRE I : PRINCIPE DE LA MICROLITHOGRAPHIE

I-1. Introduction	9
I-2. Passivation	10
I-3. Enduction	11
I-4. Irradiation	11
I-4-1. Photolithographie	11
I-4-2. Lithographie électronique	12
I-4-3. Lithographie par rayons X	13
I-4-4. Lithographie ionique	13
I-4-5. Choix d'irradiation	13
I-5. Développement	14
I-6. Gravure	15
I-7. Elimination	15

CHAPITRE II : RESINES DE MASQUAGE

II-1. Introduction	19
II-2. Classification des résines	19
II-2-1. Résines négatives	21
II-2-2. Résines positives	23
II-3. Caractéristiques d'une résine	24
II-3-1. Sensibilité	24
II-3-2. Contraste	25
II-4. Exigences d'une bonne résine	28
II-4-1. Bonnes propriétés filmogènes	28
II-4-2. Bonne adhérence	28
II-4-3. Grande résolution	29

11-4-4. Grande résistance à la gravure	29
11-4-5. Autres propriétés	29
11-5. Conclusion	30

CHAPITRE III : RESINES NEGATIVES RETICULABLES ELECTRON-SENSIBLES

III-1. Introduction	33
III-3. Paramètres influençant la sensibilité de ces résines	36
III-3. Paramètres influençant le contraste de ces résines	37
III-4. Groupements chimiques des résines négatives réticulables électron-sensibles	38
III-5. Classes de résines négatives réticulables électron-sensibles	39
III-5-1. Polysiloxanes	39
III-5-2. Poly(vinyl-2 naphthalène) et dérivés	39
III-5-3. Polymères halogénés	40
III-5-4. Polymères possédant une double liaison	41
III-5-5. Polymères comportant des groupements époxy ou épithio	43
III-5-6. Polystyrène et dérivés	45
a) Polystyrène (PS)	45
b) Polystyrène chlorométhylé (CMS)	46
c) Poly(chlorométhylstyrène) (PCMS)	49
d) Poly(méthylstyrène)chloré (CPMS)	51
e) Poly(α -méthylstyrène)chlorométhylé (α M-CMS)	53
f) Polystyrène chloré (CPS) et poly(chlorostyrène) (PCS)	54
g) Poly(bromostyrène) (PBS)	56
h) Polystyrène iodé (IPS)	56
III-6. Conclusion	56

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES ET DES POLYMERES

IV-1. Introduction	63
IV-2. Synthèse et caractérisation du parachlorométhylstyrène (p-CMS)	63
IV-2-1. Méthodes de synthèse	63
IV-2-2. Préparation et caractérisation du parachlorométhylstyrène	68
IV-3. Synthèse et caractérisation du poly(parachlorométhylstyrène) P(p-CMS)	69
IV-3-1. Méthodes de polymérisation	69
a) Cas de l'AIBN	73
b) Cas du peroxyde de benzoyle	74
IV-3-2. Préparation et caractérisation du poly(para-chlorométhylstyrène)	74
IV-4. Synthèse et caractérisation des poly(parabromo-et para- iométhylstyrène)	80
IV-4-1. Méthodes de synthèse	80
IV-4-2. Préparation et caractérisation du poly(parabromo-méthylstyrène) (P-(p-BMS))	81
IV-4-3. Préparation et caractérisation du poly(paraiodo-méthylstyrène) (P(p-IMS))	85
IV-5. Synthèse et caractérisation du poly(paravinylstyrène) (P(p-VS))	90
IV-5-1. Méthodes de synthèse	90
IV-5-2. Préparation et caractérisation du poly(chlorure de vinylbenzyltriphenylphosphonium)	91
IV-5-3. Préparation et caractérisation du poly(paravinylstyrène)	93
IV-6. Synthèse et caractérisation du poly(parabromostyrène)	96

CHAPITRE V

ETUDE MICROLITHOGRAPHIQUE

V-1. Introduction	103
V-2. Poly(parachlorométhylstyrène) (P(p-CMS))	103
V-3. Poly(parabromométhylstyrène) (P(p-BMS))	112

V-4. Poly(paraiodométhylstyrène) (P(p-IMS))	112
V-5. Poly(paravinylstyrène) (P(p-VS))	115
V-6. Poly(parabromostyrène) (P(p-BS))	115
V-7. Conclusion	120

CHAPITRE VI

PARTIE EXPERIMENTALE

VI-1. Synthèse et caractérisation des monomères et des polymères	125
VI-1-1. Synthèse du parachlorométhylstyrène	125
a) synthèse du bromo-1 (parachlorométhylphényl)-2 éthane	125
b) Synthèse du parachlorométhylstyrène	126
VI-1-2. Synthèse du poly(parachlorométhylstyrène)	127
a) Polymérisation radicalaire en masse	128
b) Polymérisation radicalaire en solution	128
VI-1-3. Synthèse du poly(parabromométhylstyrène)	129
VI-1-4. Synthèse du poly(paraiodométhylstyrène)	129
VI-1-5. Synthèse du poly(paravinylstyrène)	131
a) Synthèse du poly(chlorure de vinylbenzyltriphényl- phosphonium)	131
b) Synthèse du poly(paravinylstyrène)	132
VI-1-6. Synthèse du poly(parabromostyrène)	132
VI-1-7. Caractérisation	133
a) Point de fusion	133
b) Spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	133
c) Spectres infra rouge (IR)	134
d) Chromatographie par perméation de gel (GPC)	134
f) Température de transition vitreuse (Tv)	135
VI-1-8. Purification	136
a) Amorceur	136
b) Polymère	136

VI-2. Microlithographie	136
VI-2-1. Caractérisation des films	136
VI-2-2. Irradiation électronique	137
VI-2-3. Etude des propriétés microlithographiques	137
CONCLUSION GENERALE	141
BIBLIOGRAPHIE	145
LISTE DES FIGURES	155
LISTE DES TABLEAUX	159

ERRATA

page	ligne	lire	au lieu de
avant propos	25	de nos résines	à nos résines
4	12	submicroniques	submicromiques
4	21	à la place d'un solvant	à la place solvant
13	20	choix de l'irradiation	choix d'irradiation
43	5	polydiallylorthophtalate	polydialhylorthophtalate
46	32	lithographiques	litographiques
57	18	chlorométhylés	chromoéthylés
58	toutes les références du tableau doivent être diminuées d'une unité		
67	19	$\text{CH}_3\text{-CHCl-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH}_2\text{Cl}$
67	19	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H O}$
67	23	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{OCH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{OCH}_3}{\text{C}}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH}_2\text{OCH}_3$
74	1	La constante	constante
78	8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$
81	8	n'avons pas pu	n'avons pas pas pu
81	27	ont	font
88	11	la résonance	la résonnance
91	6	Q^+	O^+
91	22	phénylphosphonium	phénylphosph nium
99	la bande à 1070 cm^{-1} est celle du $\text{C}_{\text{ar}}\text{-Br}$		
106	27	plasma fluoré	plasma fluor
127	6	vide	vite
128	7	$\text{CH}_2=\text{CH-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2=\text{CH-}\langle\bigcirc\rangle$
128	14	bisisobutyronitrile	bisisobutyltyronitrile
128	25	de la masse	à la masse
130	9	à partir du	à partir de
148	18	J.Appl.	Appl.



ARCEAUX 49

49, Bd des Arceaux
34000 MONTPELLIER
Tél. (67) 92.50.73



Barnas HOLIL

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

1985

RESUME :

Les poly (parahalogénométhylstyrène), les poly (paravinylystyrène) et poly (parabromostyrène) présentent des propriétés lithographiques intéressantes sous irradiation électronique.

Une sensibilité élevée, associée à de bonnes propriétés de résistance à la gravure plasma ainsi qu'à une bonne résolution en font des matériaux de choix dans le cadre de la microlithographie à haute performance.

MOTS CLES :

- Microlithographie
- Résines négatives électron-sensibles
- Résines styréniques
- Poly (parachlorométhylstyrène)
- Poly (parabromométhylstyrène)
- Poly (paraiodométhylstyrène)
- Poly (paravinylystyrène)
- Poly (parabromostyrène)